COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 7 AOUT 1899,

PRÉSIDÉE PAR M. MAURICE LÉVY.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MÉCANIQUE. — *Sur les mouvements de roulement; équations du mouvement analogues à celles de Lagrange.* Note de M. **Appell.**

« On sait que les équations de Lagrange ne peuvent pas être appliquées, sans modifications, aux problèmes de Dynamique dans lesquels certaines liaisons consistent en ce que des corps solides sont assujettis à rouler et pivoter les uns sur les autres. Cette difficulté a été signalée par M. Vierkandt et a fait depuis l'objet des recherches de MM. Hadamard, Carvallo, Korteweg.

» Je me propose d'indiquer ici une forme simple des équations du mouvement, analogue à celle de Lagrange et s'appliquant en particulier à ce genre de liaisons.

» Soit, pour fixer les idées, un système à trois paramètres indépendants q_1, q_2, q_3, soumis à des forces X, Y, Z. Supposons les liaisons de telle nature que, les paramètres subissant des variations infiniment petites arbitraires δq_1, δq_2, δq_3, on ait, pour un point quelconque (x, y, z) du système, le déplacement virtuel

$$(1)\qquad \begin{cases} \delta x = a_1\delta q_1 + a_2\delta q_2 + a_3\delta q_3, \\ \delta y = b_1\delta q_1 + b_2\delta q_2 + b_3\delta q_3, \\ \delta z = c_1\delta q_1 + c_2\delta q_2 + c_3\delta q_3, \end{cases}$$

où a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, b_3, c_1, c_2, c_3 sont des fonctions de q_1, q_2, q_3, les deuxièmes membres des relations (1) *n'étant pas des différentielles totales exactes*.

» Dans ces conditions les équations de Lagrange ne s'appliquent pas.

» L'équation générale de la Dynamique déduite du principe de d'Alembert est

$$(2)\qquad \Sigma m(x''\delta x + y''\delta y + z''\delta z) = \Sigma(\mathrm{X}\,\delta x + \mathrm{Y}\,\delta y + z\,\delta z),$$

où x'', y'', z'' sont les dérivées deuxièmes des coordonnées par rapport au temps.

» Cette équation doit avoir lieu pour tous les déplacements (1) compatibles avec les liaisons : elle se décompose donc dans les trois équations suivantes :

$$(3)\qquad \begin{cases} \Sigma m(x''a_1 + y''b_1 + z''c_1) = \Sigma(\mathrm{X}a_1 + \mathrm{Y}b_1 + \mathrm{Z}c_1), \\ \Sigma m(x''a_2 + y''b_2 + z''c_2) = \Sigma(\mathrm{X}a_2 + \mathrm{Y}b_2 + \mathrm{Z}c_2), \\ \Sigma m(x''a_3 + y''b_3 + z''c_3) = \Sigma(\mathrm{X}a_3 + \mathrm{Y}b_3 + \mathrm{Z}c_3). \end{cases}$$

» Pour transformer ces équations, remarquons que le déplacement réel du point x, y, z pendant le temps dt est donné par

$$dx = a_1\,dq_1 + a_2\,dq_2 + a_3\,dq_3, \quad \ldots,$$

ou, en divisant par dt et désignant par x', y', z', q'_1, q'_2, q'_3 les dérivées $\frac{dx}{dt}, \ldots, \frac{dq_1}{dt}, \ldots,$

$$(4)\qquad \begin{cases} x' = a_1 q'_1 + a_2 q'_2 + a_3 q'_3, \\ y' = b_1 q'_1 + b_2 q'_2 + b_3 q'_3, \\ z' = c_1 q'_1 + c_2 q'_2 + c_3 q'_3; \end{cases}$$

on en déduit, en prenant les dérivées totales par rapport au temps,

$$(5)\qquad \begin{cases} x'' = a_1 q_1'' + a_2 q_2'' + a_3 q_3'' + \ldots, \\ y'' = b_1 q_1'' + b_2 q_2'' + b_3 q_3'' + \ldots, \\ z'' = c_1 q_1'' + c_2 q_2'' + c_3 q_3'' + \ldots, \end{cases}$$

où les termes non écrits ne contiennent pas q_1'', q_2'', q_3''. Cela posé, on a évidemment

$$a_1 = \frac{\partial x''}{\partial q_1''}, \qquad b_1 = \frac{\partial y''}{\partial q_1''}, \qquad c_1 = \frac{\partial z''}{\partial q_1''};$$

la première des équations (3) s'écrit alors

$$\Sigma m\left(x''\frac{\partial x''}{\partial q_1''} + y''\frac{\partial y''}{\partial q_1''} + z''\frac{\partial z''}{\partial q_1''}\right) = Q_1,$$

en posant

$$Q_1 = \Sigma(Xa_1 + Yb_1 + Zc_1);$$

si donc on désigne par S la fonction

$$\begin{aligned} S &= \tfrac{1}{2}\Sigma m(x''^2 + y''^2 + z''^2), \\ &= \tfrac{1}{2}\Sigma m J^2, \end{aligned}$$

où J est l'accélération du point m, l'équation du mouvement est

$$\frac{\partial S}{\partial q_1''} = Q_1;$$

on a de même

$$\frac{\partial S}{\partial q_2''} = Q_2,$$

$$\frac{\partial S}{\partial q_3''} = Q_3.$$

» La mise en équations du problème est donc ramenée au calcul de la fonction S. Les deuxièmes membres Q_1, Q_2, Q_3 des équations se calculent comme dans les équations de Lagrange.

» On a ainsi une forme des équations du mouvement qui convient à tous les genres de liaisons et qui exige le calcul de la seule fonction $\frac{1}{2}\Sigma m J^2$, composée avec les accélérations comme la demi-force vive l'est avec les vitesses.

» Pour calculer cette fonction S relative à un corps solide, on se servira des formules classiques donnant la vitesse et l'accélération des divers points d'un solide en mouvement. Il est d'ailleurs évident qu'il suffit de

calculer, dans S, les termes contenant q''_1, q''_2, q''_3, puisque les autres termes ne donnent rien quand on prend les dérivées partielles par rapport aux q''. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Déterminations thermochimiques. L'éthylènediamine;* par M. BERTHELOT.

« Voici quelques déterminations faisant suite à celles que j'ai publiées sur les principes qui interviennent dans la production de la chaleur animale et dans les synthèses chimicobiologiques. Elles ont porté sur les acides de la bile, sur l'amygdaline, glucoside extrêmement répandu dans les fruits végétaux et qui produit l'acide cyanhydrique et l'essence d'amandes amères; sur la conicine, alcali de la ciguë; enfin et surtout, sur un alcali fort important, l'éthylènediamine, type le plus simple de ces alcaloïdes polyazotés, bivalents, qui jouent un si grand rôle parmi les alcalis thérapeutiques.

I. — ACIDE CHOLALIQUE : $C^{24}H^{40}O^5,H^2O = 426$.

» L'échantillon que j'ai étudié provenait de la fabrique de Merck : il était cristallisé, répondant à la formule $C^{24}H^{40}O^5, 2\frac{1}{2}H^2O$. Il perdait dans le vide à froid $1\frac{1}{2}H^2O$, et la même dose sensiblement à 100°; pourvu que l'on ne prolongeât pas indéfiniment la dessiccation. Voici l'analyse du corps séché à 100° (0,1 de cendres déduites) :

	Trouvé.	Calculé.
C	67,66	67,6
H	9,95	9,85

» Chaleur de combustion dans la bombe (corps précédent séché à 100°) 1^{gr} : $7986^{cal},4$; $7988^{cal},7$; $7980^{cal},0$ à volume constant. D'où :

» *Chaleur de combustion moléculaire :* $3401^{Cal},7$ à volume constant; $3406^{Cal},1$ à pression constante. Soit pour 1^{gr} de carbone : 11827^{Cal}.

» *Chaleur de formation par les éléments :* pour $C^{24} + H^{42} + O^6$: $+306^{Cal},35$; pour $C^{24} + H^{40} + O^5 + H^2O$ liquide : $+237^{Cal},35$.

» L'acide cholalique peut être privé de H^2O par une température plus élevée; mais il n'est pas prouvé qu'il ne soit pas altéré par là dans sa constitution, le départ de l'eau pouvant même être poussé plus loin et par degrés (acide choloïdinique, dyslysine, etc.). J'ai étudié plusieurs de ces

produits, de l'ordre des lactones ou anhydrides dérivés des acides monobasiques qui renferment plus de deux atomes d'oxygène. Mais les résultats observés ne m'ont pas paru suffisamment définis pour les rapporter.

» L'acide cholalique peut être, en théorie seulement jusqu'ici, regardé comme dérivé de la cholestérine

$$C^{26}H^{44}O + 5O^2 = C^{24}H^{40}O^5 + 2CO^2 + 2H^2O;$$

cette réaction dégagerait $+ 442^{Cal},1$; soit $+ 44^{Cal},2$ par atome d'oxygène fixé, valeur notamment plus faible que celle de la première oxydation qui change un alcool en acide monobasique :

$C^2H^6O + O^2 = C^2H^4O^2 + H^2O$ dégage................ $+58,1 \times 2$

mais comparable à la chaleur d'oxydation d'un acide monobasique à deux atomes d'oxygène fixant ultérieurement un ou plusieurs atomes additionnels [$+40,6$ pour $C^2H^4O^3$; $+37,9$ pour $C^7H^6O^3$ (ortho), etc.] ([1]).

» On pourrait admettre aussi $3O^2$ fixés sur la cholestérine avec formation d'acide acétique $C^{24}H^{40}O^5 + C^2H^4O^2$: ce qui dégagerait $+226,7$ ou $37,8 \times 6$, la combustion étant moins avancée.

II. — Amygdaline : $C^{20}H^{17}AzO^{11} = 457$.

» L'amygdaline cristallisée a été séchée à 120°, analysée, puis brûlée dans la bombe calorimétrique. Deux combustions. Pour 1^{gr} : $5137^{cal},3$ et $5141^{cal},9$ à volume constant.

» *Chaleur de combustion rapportée au poids moléculaire :* $2348^{Cal},7$ à volume constant et $2349^{Cal},2$ à pression constante.

» *Formation par les éléments :* $+ 468,5$.

» Fermentation (rapportée aux corps séparés par l'eau).

$C^{20}H^{17}AzO^{11}$ cr. $+ 2H^2O$ liq. $= 2C^6H^6O^6$ cr. $+ C^7H^6O$ liq. $+$ CHAz liq... $-0^{Cal},7$

c'est-à-dire chaleur sensiblement nulle dans les limites d'erreur.

III. — Conicine : $C^8H^{17}Az = 127$.

» Desséchée par KOH fondue, rectifiée dans un courant d'hydrogène et analysée.

	Trouvé.	Calculé.
C..............................	75,31	75,59
H..............................	13,2	13,3

» Deux combustions. Pour 1^{gr}, $10007^{cal},8$ et $10047^{cal},6$.

([1]) *Thermochimie : Données et lois numériques*, t. I, p. 642.

» *Chaleur de combustion rapportée au poids moléculaire* : $1273^{Cal},5$ à volume constant et $1275^{Cal},5$ à pression constante.

» *Formation par les éléments* : $+ 65^{Cal},4$ liquide.

» *Dissolution* (1 partie + 150 parties eau) à 26° : $+5^{Cal},1$.

» *Neutralisation* : HCl dilué + $C^8H^{17}Az$ dissoute $+ 11^{Cal},4$.

» Ce chiffre la rapproche des bases tertiaires de la série grasse.

» *Chlorhydrate de conicine* : $C^8H^{17}Az, HCl$. — La chaleur de dissolution a été trouvée différente sur deux échantillons d'origine distincte.

» 1. Avec un chlorhydrate blanc cristallisé, acheté chez Kahlbaum, et vérifié par analyse :

$C^8H^{17}Az, HCl$ (1 p. + 80 p. eau) à 20° .... $-0^{Cal},89$

» 2. Avec un échantillon préparé dans mon laboratoire au moyen de la conicine de Merck purifiée :

$C^8H^{17}Az, HCl$ (1 p. + 120 p. eau) à 24° .... $-1^{Cal},49$

» Ces chlorhydrates doivent dériver de conicines isomères. En tous cas la chaleur de formation du chlorhydrate solide, même la plus forte, est inférieure à celle du chlorhydrate d'ammoniaque pour des états comparables, ainsi qu'à celle de la pipéridine, mais supérieure à celle du chlorhydrate d'aniline. En effet :

	Cal
AzH^3 liquide + HCl gaz = AzH^3, HCl solide	+ 38,2
$C^5H^{11}Az$ liq. + HCl gaz = $C^5H^{11}Az, HCl$ solide	+ 38,2
C^6H^7Az liq. + HCl gaz = C^6H^7Az, HCl solide	+ 27,3
$C^8H^{17}Az$ liq. + HCl gaz = $C^8H^{17}Az, HCl$ solide	+ 35,4

» On sait que la synthèse de la conicine et de plusieurs de ses isomères conduit à les envisager comme des propylpipéridines. Or, la chaleur de formation de la pipéridine par ses éléments, déterminée par M. Delépine, est égale à +24,5. Ce nombre diffère de $40^{Cal},9$ de la chaleur de formation de la conicine : ce qui montre qu'il ne s'agit pas d'un homologue régulier, pour lequel la différence C^3H^6 répondrait seulement à 17^{Cal}. Mais la discussion de ces différences nous conduirait trop loin.

IV. — Éthylènediamine : $C^2H^8Az^2 = 60$.

» L'étude de l'éthylènediamine, type des bases dérivées de 2 molécules d'ammoniaque, est très intéressante. J'ai déterminé la chaleur de formation de l'éthylènediamine anhydre, $C^2H^8Az^2$; de son hydrate, $C^2H^{10}Az^2O$, et de son dichlorhydrate, $C^2H^{10}Az^2Cl^2$.

» J'ai pris comme base de mes mesures la chaleur de combustion de l'hydrate, ce corps étant moins promptement altérable au contact de l'air humide que la base anhydre. Les produits que j'ai mis en œuvre viennent de Kahlbaum : j'en ai vérifié d'abord les propriétés et la composition.

» *Hydrate.* — Ce corps ne répondait pas exactement à la formule $C^2H^{10}Az^2O$; car l'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
C	32,2	30,8
H	12,8	12,8
Az	37,4	35,9
O	17,6	20,5

» Cet écart résulte de la dissociation partielle que l'hydrate éprouve pendant sa préparation; il répond à l'existence d'un sixième de base anhydre dans la substance. On a tenu compte de cette circonstance dans les calculs qui suivent.

» En définitive, pour la molécule $C^2H^{10}Az^2O = 78^{gr}$, la *chaleur de combustion moléculaire* a été trouvée égale à $452^{Cal},4$ à volume constant; 453^{Cal} à pression constante.

» La *formation par les éléments*

$$C^2 + H^{10} + Az^2 + O = C^2H^{10}Az^2O \text{ liq.} + 80^{Cal},6;$$

à l'état dissous : $+85^{Cal},1$.

» La *chaleur de dissolution* de la matière (1 partie + 65 parties d'eau) à 25°, a été trouvée sans correction : +5,08; en la corrigeant d'un sixième d'anhydride, on trouve, pour $C^2H^{10}Az^2O$, +4,68.

» La *chaleur de neutralisation* du corps dissous par $2AzO^3H$ étendu, à 26° : +23,2; valeur concordante avec le chiffre trouvé par MM. Colson et Darzens, pour HCl étendu *vers* 15°, soit $+23^{Cal},5$ [1]. Le faible écart +0,3 répond à l'inégalité des températures.

» *Base anhydre.* — J'en ai déterminé la chaleur de dissolution dans l'eau.

$C^4H^8Az^2$ eau (1 partie + 65 parties eau), à 25° ...... $+7^{Cal},45$

» MM. Colson et Darzens ont donné +7,6 à 15°.

» J'ai vérifié la pureté du produit, en en mesurant la chaleur de neutra-

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 250; 1894.

lisation par l'acide azotique étendu. Soit $+23^{Cal},25$: ce qui concorde avec la mesure effectuée sur l'hydrate soumis à une analyse directe.

» Il résulte de ces chiffres que la combinaison de la base anhydre avec une molécule d'eau

$C^2H^8Az^2$ liq. + H^2O liq., dégage à 25°....... $+7,45 - 4,68 = 2^{Cal},77$

» Ce chiffre est comparable avec la chaleur dégagée dans la formation de l'hydrate d'ammonium, d'après mes anciennes mesures :

AzH^3 liquide + H^2O liq. = AzH^5O liquide............... $+3^{Cal},11$

» Les composés ainsi formés dérivent de l'azote pentavalent, comme le chlorure d'ammonium AzH^4Cl, et le dichlorhydrate $C^2H^{10}Az^2Cl^2$. Rappelons que l'hydrate d'éthylènediamine éprouve, lorsqu'on le distille, une certaine dissociation.

» La *chaleur de formation de l'anhydride par les éléments* est facile à calculer; car elle est égale à celle de l'hydrate, diminuée de celle de l'eau et de la chaleur de combinaison de l'eau avec l'anhydride

$x = +80,6 - 69,0 - 2,8 = +8^{Cal},8$ pour $C^2 + H^8 + Az^2 = C^2H^8Az^2$ liq.

» *Dichlorhydrate :* $C^2H^{10}Az^2Cl^2$. — C'est un beau corps, bien cristallisé. J'ai vérifié la composition de mon échantillon.

» *Chaleur de dissolution* (1 p. + 70 p. eau) à 24°,8 : $-6^{Cal},65$. MM. Colson et Darzens ont donné, à 15°, $-7,55$. La différence résulte de l'inégalité des températures.

» *Neutralisation.* — J'ai cherché quelle était l'action des alcalis minéraux sur ce dichlorhydrate, en ajoutant à sa dissolution, d'abord 1 éq., puis 2 de NaOH (1 mol. = 2^{lit} à 25°). La première addition a dégagé $+2^{Cal},57$; la seconde addition, $+2^{Cal},28$; en tout, $+4^{Cal},85$.

» En admettant que la première addition réponde au déplacement total de la seconde molécule de HCl saturée par l'éthylènediamine, la chaleur de neutralisation de cette seconde molécule serait égale, à 25°, à

$$13,45 - 2,57 = +10,88,$$

valeur qui répond à la mesure directe de MM. Colson et Darzens : $+11,0$ à 15°. La réaction de la première molécule HCl dégage $+12,3$; à peu près autant que AzH^3. Cependant, l'action réunie de 2NaOH a dégagé, en fait, $+4,85$, au lieu de $+26,9-23,2 = +6,7$ valeur résultant des précédentes mesures relatives à la saturation totale de 2HCl par l'éthylènediamine.

» L'écart entre ces nombres indique que le déplacement de cet alcali par la soude n'est pas total. Il y a un partage, lequel répond surtout à la 1re capacité de saturation, les 2 molécules d'acide successives exerçant une action inégale, conformément aux indications des savants que je viens de citer ; c'est-à-dire que :

$C^4H^{10}Az^2O$ dissous + 1er HCl dissous à 25°, dégage......		+12,4
» + 2e HCl » »		+10,8
	Total............	+23,2

» *Chaleur de formation par les éléments*. — Elle se calcule d'après les données précédentes, conformément à l'équation

$$C^2H^{10}Az^2O \text{ dissous} + 2HCl \text{ dissous} = C^2H^{10}Az^2Cl^2 \text{ crist.} + H^2O \text{ liq.}$$

$$(+85{,}1 + 78{,}4 + 23{,}2 + 6{,}60 = 193{,}5) - 69 = +124{,}5$$

pour

$$C^2 + H^{10} + Az^2 + Cl^2 = C^2H^{10}Az^2Cl^2 \text{ solide.}$$

» J'ai essayé de contrôler cette valeur en brûlant le chlorhydrate dans la bombe, en présence d'une solution de Az^2O^3. Mais la combustion se fait mal, même avec addition de camphre. Il reste plusieurs centièmes d'une matière charbonneuse et l'on retrouve dans la solution une dose notable de chlorhydrate d'ammoniaque. Malgré ces causes d'erreur, l'écart sur la chaleur de combustion calculée ne dépassait pas un centième. Mais une telle valeur ne mérite pas la même confiance, à cause des corrections.

» On peut se rendre compte de la facilité avec laquelle le dichlorhydrate d'éthylènediamine régénère du chlorhydrate d'ammoniaque, sous l'influence de la chaleur notamment, si l'on se reporte à la chaleur de formation de ce dernier composé par les éléments, soit +76,8; laquelle répond presque aux deux tiers de la chaleur de formation du dichlorhydrate. Il devrait rester ainsi un monochlorhydrate

$$C^2H^6AzCl \quad \text{ou} \quad C^2H^5Az, HCl.$$

On sait que par l'action brusque de la chaleur les éléments de ce dernier se polymérisent en formant le composé $(C^2H^4)^2Az^2, 2HCl$, et consécutivement des goudrons, qui se rencontrent en fait lors de la combustion dans la bombe calorimétrique.

» *Chaleur de formation par l'acide et la base*

$C^2H^8Az^2$ liq. + 2HCl gaz. = $C^2H^{10}Az^2Cl^2$ solide......... +70,9

$\frac{70,9}{2} = 35,45$ est plus faible que $+ 38,2$, qui répond à la formation AzH^4Cl depuis AzH^3 liquide. Cette relation correspond avec la moindre chaleur de neutralisation moyenne $\frac{1}{2} 23,2 = 11,6 < 12,4$ observée avec AzH^3.

» Le chiffre 35,45 est d'ailleurs comparable à la chaleur de formation du chlorhydrate de conicine, calculée pour les mêmes états (+35,4), mais supérieur à la chaleur de formation du chlorhydrate d'aniline, calculée de même : +27,3. On voit comment ces données rendent compte de la force relative des bases amidées, même en l'absence de l'eau et de toute considération empruntée aux conductibilités électrolytiques des dissolutions.

» On peut encore comparer l'hydrate d'éthylènediamine avec l'hydrate d'ammonium et avec l'hydrate de potasse :

	Cal
AzH^3, H^2O liq. + HCl gaz. = AzH^4Cl sol. + H^2O liq.	+35,1
KOH sol. + HCl gaz. = KCl sol. + H^2O liq.	+37,5
$C^2H^{10}Az^2O$ liq. + H^2O liq. + $2HCl$ gaz = $C^2H^{10}Az^2Cl^2$ sol. + $2H^2O$ liq	+68,1 ou + 34,05 × 2

» La formation du chlorure de potassium l'emporte sur les autres et l'écart serait plus grand encore si l'on retranchait de ces derniers, pour rendre les états comparables, comme il convient, la chaleur de solidification de la base. En outre, la moitié de la chaleur de formation du dichlorhydrate d'éthylènediamine est inférieure à la chaleur de formation du chlorhydrate d'ammoniaque; mais il est probable que celle-ci serait surpassée par la formation du premier chlorhydrate d'éthylènediamine.

» Tous ces résultats et rapprochements montrent l'importance des données thermochimiques pour la statique chimique et l'étude de la constitution des corps. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'azotate d'argent ammoniacal*, par MM. **Berthelot** et **Delépine**.

« L'emploi de l'azotate d'argent ammoniacal, comme intermédiaire dans certaines mesures calorimétriques, nous a conduits à une étude plus complète de ce composé, qui représente en réalité l'azotate d'une base ammoniée complexe stable et formant deux sels stables dans leurs dissolutions, base aussi puissante que les alcalis minéraux dissous. Elle est comparable

sous ce rapport à la platosamine et à la base ammoniaco-magnésienne, définie au point de vue thermochimique par l'un de nous (*Ann. de Ph. et de Ch.*, 6e série, t. XI, p. 311; 1887. — *Thermochimie : Données et lois numériques*, t. II, p. 264).

» Cet ordre d'alcalis complexes peut être comparé avec les composés doués d'affinités inverses, c'est-à-dire avec les acides complexes dérivés des cyanures et des chlorures métalliques, lesquels constituent des acides puissants de l'ordre des hydracides les plus forts.

» Voici les faits que nous avons observés relativement à l'azotate d'argent ammoniacal :

$$\begin{aligned} &AzO^3Ag(1\ \text{mol.} = 2^{\text{lit}}) + 2AzH^3(1\ \text{mol.} = 1^{\text{lit}}) \\ &\quad = AzO^3Ag, 2AzH^3(1\ \text{mol.} = 4^{\text{lit}}) \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +13^{\text{Cal}},35 \end{aligned}$$

» L'addition d'un excès d'ammoniaque, $2AzH^3$ diss., produit des effets à peine sensibles : $+0,067$; ce qui montre que le sel dissous n'est pas sensiblement dissocié.

» Réciproquement, on a trouvé, à 15° :

$$AzO^3Ag, 2AzH^3(1\ \text{mol.} = 2^{\text{lit}}) + 2AzO^3H(1\ \text{mol.} = 2^{\text{lit}}) \ldots\ldots \quad +12^{\text{Cal}},25$$

ce qui conduit à $+13,15$ pour la réaction directe. Moyenne, $+13,25$.

» Le mélange des dissolutions d'azotate d'argent et d'azotate d'ammoniaque produit d'ailleurs des effets thermiques insensibles, ce qui exclut la formation d'un sel double, je dis stable en dissolution.

» Si l'on admet que le premier équivalent d'ammoniaque déplacerait simplement 1 équivalent d'oxyde d'argent ($\frac{1}{2}Ag^2O$), en formant 1 molécule d'azotate d'ammoniaque ($N = 12,45$), le phénomène thermique résultant serait un dégagement de $12,45 - 5,2 = +7^{\text{Cal}},25$. Le second équivalent d'ammoniaque dégagerait alors $+6,0$, en provoquant la formation d'un oxyde ammoniargentique

$$\left.\begin{matrix} AzH^3Ag \\ AzH^3Ag \end{matrix}\right\} O,$$

lequel s'unit aussitôt à l'ammoniaque de l'azotate d'ammoniaque pour former l'oxyde d'une base plus complexe, dans laquelle l'argent est substitué par l'argentammonium

$$\left.\begin{matrix} AzH^3(AzH^3Ag) \\ AzH^3(AzH^3Ag) \end{matrix}\right\} O.$$

» Cet oxyde complexe forme toute une série régulière de sels cristallisés et solubles, tels que l'azotate décrit dans cette Note :

$$AzO^3[AzH^3(AzH^3Ag)];$$

un hyposulfate (Rammelsberg) :

$$S^2O^5[AzH^3(AzH^3Ag)]^2;$$

un sulfate (Mitscherlich) :

$$SO^4[AzH^3(AzH^3Ag)]^2;$$

un chlorate (Wachter) :

$$ClO^3[AzH^3(AzH^3Ag)]^2.$$

» L'oxyde ainsi formé répond à la formule brute $Ag^{23}O, 4AzH^3$, dans la dissolution. L'absence de réaction d'un excès d'ammoniaque, sur le sel formé et dissous, montre qu'il n'existe pas dans les liqueurs un oxyde salifiable, stable, plus riche en ammoniaque.

» L'oxyde dissous, que nous signalons en ce moment, répond à un composé solide, dit *argent fulminant* (Berthollet) et qui peut être obtenu cristallisé par simple évaporation (Higgins). On n'a pas vérifié si les cristaux se redissolvent dans l'eau pure ou ammoniacale, ni quelle en est la composition réelle; en raison de leur caractère explosif extrêmement sensible, lequel a déterminé, à plusieurs reprises, de graves accidents. Nous nous sommes donc bornés à expérimenter sur l'oxyde dissous.

» Pour analyser de plus près les phénomènes et distinguer entre la chaleur propre de formation de cet oxyde et sa chaleur de neutralisation, nous avons mesuré la chaleur dégagée lorsqu'on dissout l'oxyde d'argent pur, récemment précipité et bien lavé, dans un excès d'ammoniaque étendue. La dissolution est facile et complète avec un oxyde frais.

$Ag^2O + nAzH^3$ étendu, dégage............... $+10^{Cal},45$

» Ce chiffre mérite d'être noté; il montre que l'oxyde d'argent dégage à peu près la même quantité de chaleur en s'unissant, pour former un composé, soit à l'acide azotique étendu, soit à l'ammoniaque étendue : rapprochement sans doute fortuit, mais cependant digne de remarque.

» Si l'on observe que la réaction de l'ammoniaque sur l'azotate d'argent exige seulement $4AzH^3$ pour Ag^2O combiné, le surplus n'ayant pas d'action thermique sensible, on est autorisé à regarder la valeur 10,45 comme

applicable à la formation de l'oxyde $Ag^2O,4AzH^3$ dissous. On a alors

$$\left.\begin{array}{ll}2AzO^3H \text{ étendu} + Ag^2 \text{ précipité......} & +10,4 \\ \text{Additionné de } 4AzH^3 \text{ dissous.........} & +26,5\end{array}\right\} +36,9.$$

» Si l'on retranche les $10^{Cal},45$ répondant à la formation de l'oxyde complexe, et si l'on appelle N la chaleur de neutralisation d'un équivalent d'acide azotique étendu par cet oxyde,

$$2N = 36,9 - 10,45 = +26,45,$$
$$N = +13,22.$$

» Or, cette valeur est fort voisine de la chaleur de neutralisation de l'acide azotique étendu par les alcalis minéraux dissous. *L'oxyde d'argent-ammonium* est donc *un alcali, de force comparable à celle des alcalis minéraux les plus énergiques*.

» Les données précédentes permettent d'examiner de plus près la suite des phénomènes accomplis dans la réaction de l'ammoniaque sur l'azotate d'argent.

» Nous avons vu que l'on pouvait envisager, au moins en principe, une première action de déplacement simple de l'oxyde d'argent par l'ammoniaque, laquelle dégagerait :

$$2AzO^3Ag \text{ diss.} + 2AzH^3 \text{ diss.} = 2AzO^3AzH^4 \text{ diss.} + Ag^2O \ldots \quad +24,9 - 10,4 = 14,5$$

» Cet oxyde d'argent, en formant ensuite l'oxyde $Ag^2O,4AzH^3$ dissous, dégage en fait $+10,4$.

» D'autre part, la séparation de l'azotate d'ammoniaque dissous en acide azotique dissous et ammoniaque dissoute absorberait, pour $2AzO^3AzH^4$: $-24,9$.

» Enfin, l'union de cet acide azotique avec l'oxyde d'argentammonium précédent dégagerait, d'après ce qui vient d'être établi : $+26,5$.

» La somme des effets accomplis postérieurement au déplacement de l'oxyde d'argent par l'alcali représente

$$+10,4 - 24,9 + 26,5 = +12,0 \text{ ou } 6,0 \times 2,$$

c'est-à-dire le même chiffre indiqué plus haut.

» Cette concordance constitue une vérification exacte de la chaleur dégagée par la dissolution de l'oxyde d'argent dans une dissolution ammo-

niacale; elle démontre que cette chaleur est la même, soit avec l'oxyde d'argent pur et libre et l'ammoniaque en excès, soit avec l'azotate d'argent et l'ammoniaque, employée dans la proportion exacte de $4AzH^3$ par Ag^2O dégagé immédiatement de sa combinaison. C'est une vérification utile et même indispensable pour établir l'existence d'un seul et même oxyde ammoniacal dans les deux systèmes, identité qui n'était pas évidente *a priori*, en raison de la présence d'un excès d'ammoniaque dans l'un d'eux.

» Examinons maintenant le sel qui renferme cet oxyde complexe, ou si l'on aime mieux le radical ammoniargentique.

» L'azotate d'argentammonium peut être obtenu, comme on sait, par évaporation en beaux cristaux prismatiques, étudiés par Mitscherlich, Weltzar et Marignac.

» Nous en avons vérifié la formule par une analyse nouvelle.

» Ce sel desséché dans le vide ne perd pas d'ammoniaque sensiblement : nous avons trouvé 16,4; calculé 16,6.

» Nous avons trouvé que la dissolution dans l'eau, rapportée à la formule

$AzO^3[AzH^3(AzH^3Ag] + 4^{lit}$ eau, à 15°, absorbe............ $-8^{Cal},96$
dans 2^{lit} » .... $-8^{Cal},58$

» Il en résulte

$Az^2 + O^3 + H^6 + Ag =$ sel solide... $+87,15$; sel dissous... $+78^{Cal},45$
AzO^3Ag solide $+ 2AzH^3$ gaz.............................. $+34^{Cal}$

» Le caractère explosif de l'azotate résulte immédiatement de ces valeurs, car la réaction

$AzO^3Ag, 2AzH^3$ sol. $= 3H^2O$ liq. $+ 3Az + Ag$, dégage.... $+119^{Cal},85$
l'eau supposée gazeuse................................. $+87^{Cal},15$

valeur égale en fait à la chaleur initiale de formation du sel

» Cette étude peut être regardée comme le type de l'étude thermochimique de celle des sels et autres composés dérivés des ammoniures métalliques. »

CORRESPONDANCE.

PHYSIQUE. — *Sur la dilatation du fer et des aciers aux températures élevées.* Note de M. **H. Le Chatelier.**

« La dilatation de l'acier aux températures élevées n'a été étudiée jusqu'ici d'une façon un peu précise que par le professeur Svedelius ([1]) de l'Université d'Upsal; mais, dans les expériences de ce savant, les variations de température ont été tellement rapides qu'il peut subsister quelques doutes sur l'exactitude des nombres obtenus. J'ai repris l'étude de cette question avec la collaboration de M. Chantepic, aide préparateur de Chimie à l'École des Mines. Nous nous sommes servis du procédé de mesure employé par M. Coupeau ([2]) dans ses recherches sur la dilatation des pâtes céramiques. Un miroir en silice fondue s'incline plus ou moins, suivant la différence de dilatation entre un support en porcelaine de Sèvres et le corps étudié; il réfléchit un rayon lumineux, dont on mesure le déplacement angulaire.

» Dans la dilatation des fers et aciers, il faut distinguer trois périodes : la première correspond aux températures plus basses que celle du début des transformations moléculaires; la dernière, aux températures supérieures à la fin de ces transformations; entre les deux, la période de ces transformations elles-mêmes.

» *Dilatation aux basses températures.* — Le fer que j'ai employé est un métal fondu, de composition :

C.	Mn.	Si.
0,057	0,13	0,05

» Le Tableau suivant est relevé sur la courbe moyenne déduite d'un grand nombre d'expériences. Les dilatations sont exprimées en prenant le $\frac{1}{100}$ de la longueur initiale de la tige, c'est-à-dire le millimètre pour une

---

([1]) *Phil. Mag.*, t. XLVI, août 1898.
([2]) *Bulletin de la Société d'encouragement,* octobre 1898.

tige de 100^{mm}. La dernière ligne du Tableau donne le coefficient vrai de dilatation pour chaque intervalle de température de 100°.

Température....	0°	100°	200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°
Dilatation......	»	0,11	0,23	0,36	0,50	0,65	0,81	0,975	1,125.
$\frac{d\alpha}{dt} \times 10^6$.......	11	12	13	14	15	16	16,5	15	

» Les expériences faites avec des aciers proprement dits, c'est-à-dire un métal plus riche en carbone, donnent des nombres sensiblement identiques. Voici d'abord la composition des aciers étudiés :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C..........	0,205	0,49	0,84	1,21	0,80	0,75
Mn.........	0,15	0,24	0,24	0,24	0,15	0,15
Si..........	0,08	0,05	0,14	0,14	0,06	0,06

» On a rapproché, dans le Tableau des dilatations, les résultats relatifs au fer, déjà donnés plus haut :

Température..........	0°	100°	200°	300°	400°	500°	600°	700°
Fer doux.............	»	0,11	0,23	0,36	0,50	0,65	0,81	0,975
Aciers 1, 2, 3, 5, 6.....	»	0,11	0,22	0,35	0,495	0,64	0,81	0,975
Acier 4...............	»	0,105	0,22	0,35	0,50	0,64	0,80	0,96

» Les différences entre les dilatations de ces divers métaux ne dépassent pas $0^{mm},01$, ce qui correspond à la limite de précision des expériences. On peut donc admettre que les fers et les aciers ont des coefficients de dilatation sensiblement identiques, voisins de 0,000011 à la température ordinaire et croissant régulièrement jusque vers 758°, où le coefficient vrai est de 0,000017. Le coefficient moyen, entre 0° et 750°, est alors égal à 0,000014.

» Cette identité approchée des coefficients de dilatation s'explique très bien par ce que l'on sait de la constitution des aciers. Ils sont constitués par une masse prépondérante de fer pur, au milieu de laquelle sont distribués une petite quantité de cristaux du carbure Fe^3C. Les quatre cinquièmes du fer au moins subsistent à l'état non combiné ; il est donc assez naturel que les aciers conservent, à très peu de chose près, la dilatation du métal pur.

» *Dilatation aux températures élevées.* — Au-dessus des températures de transformation moléculaire, la dilatation des différents aciers varie, au con-

traire, très rapidement avec leur teneur en carbone, comme le montre le Tableau suivant :

Teneur en carbone	0,05	0,2	0,8	1,2
$\frac{d\alpha}{dt} \times 10^6$	15	17	22	29

» Ce résultat est encore parfaitement conforme aux notions que nous possédons sur la constitution des aciers. Au-dessus de la transformation moléculaire, le carbure de fer et le fer constituent ensemble une véritable solution solide; dans les cas semblables, comme je l'ai montré antérieurement (¹), la dilatation n'a aucune relation nécessaire avec celles des constituants; elle peut leur être très supérieure.

» *Période de transformation.* — Il m'a été impossible de réaliser les transformations moléculaires dans des conditions rigoureusement réversibles; sur ce point, mes expériences ne sont pas plus satisfaisantes que celles du professeur Svedelius. Je n'en donne les résultats qu'à titre provisoire, me réservant de revenir ultérieurement sur cette question.

Teneur en carbone	0,05	0,20	0,5	0,8	1,21
Température moyenne de la transformation	840°	768°	728°	730°	725°
Grandeur de la contraction	$0^{mm},26$	$0^{mm},23$	$0^{mm},21$	$0^{mm},08$	$0^{mm},10$

» La contraction est exprimée en fractions de millimètre et rapportée à une longueur de 100^{mm}.

» Ces contractions sont très irrégulières, d'une expérience à l'autre, et souvent suivies de dilatations qui les compensent partiellement. Un grand nombre de ces anomalies s'expliqueraient en admettant que ce changement est la résultante de deux phénomènes qui peuvent être plus ou moins en retard l'un sur l'autre : la transformation moléculaire du fer, qui est accompagnée d'une contraction de 0,26, et la dissolution du carbure de fer dans ce métal transformé, qui serait accompagnée d'une dilatation dont la grandeur serait aussi de 0,26, pour une teneur en carbone voisine de 0,9. »

(¹) *Comptes rendus*, 12 juin 1899.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du chlore sur un mélange de silicium, de silice et d'alumine.* Note de M. **Émile Vigouroux.**

« Une Note très intéressante de MM. Duboin et Gauthier [1], dont je prends connaissance à l'instant, m'amène à communiquer des expériences encore incomplètes que j'ai commencées cet hiver, dans le but de préparer en grand le chlorure de silicium. Deux procédés ont été mis en œuvre : 1° action directe du chlore sur certains siliciures, le siliciure de cuivre industriel en particulier; 2° attaque par le chlore d'un mélange de silicium, de silice et d'alumine. Dans le premier cas, le chlorure de silicium était coloré par du chlorure de fer, dû à la présence d'un siliciure du même métal dans la plupart de ces produits industriels. De plus, la matière fondait dans le tube d'attaque et, à partir de ce moment, la quantité de chlorure de silicium devenait faible. 1^{kg} de siliciure fournissait une moyenne de 200^{gr} de chlorure de silicium brut.

» Pour réaliser le second procédé, on a réduit la poudre de silice par l'aluminium pulvérisé, dans un creuset qui était vivement porté à la température du rouge. La réaction effectuée, on isolait rapidement le tout dans un récipient où le refroidissement s'effectuait à l'abri de l'air, afin d'empêcher la combustion de la masse incandescente. Le mélange froid, vraisemblablement constitué par du silicium et de l'alumine, produits de la réduction, par de la silice et de l'aluminium, échappés à la réaction, était traité par l'acide chlorhydrique, qui dégageait de l'hydrogène, puis par l'eau régale, qui dissolvait un peu de fer et d'alumine. Après lavage et dessiccation, on obtenait une poudre marron clair, que l'on utilisait, comme matière première, pour la préparation du chlorure de silicium. Le chlore l'attaquait, vers le rouge, en formant du chlorure de silicium exempt de chlorure de fer; l'acide chlorhydrique, avant le rouge, fournissait également du chlorure, en même temps que du silicichloroforme.

» Cette méthode est expéditive, peu coûteuse et permet l'épuisement complet du silicium, la masse restant infusible; de plus, elle utilise la source naturelle du silicium, c'est-à-dire la silice, comme l'ancien procédé d'Œrstedt [2]. Elle peut lui être substituée, toutes les fois qu'on hésite à recourir à l'action directe des deux éléments.

» Si, dans mes expériences, la matière brute tirée du creuset n'a pas été traitée par le chlore directement, c'est qu'elle retient toujours de l'aluminium, de sorte que l'action du chlore se porte d'abord sur ce métal, qu'une très faible chaleur transforme en

---

(1) Duboin et Gauthier, *Comptes rendus,* t. CXXIX, p. 217.

(2) Œrstedt, *Jahresberichte,* t. VI, p. 119.

chlorure [1], tandis que l'attaque du silicium ne commence que vers 450°. Il est vrai que la grande quantité de chaleur dégagée par la combustion de l'aluminium amène une température suffisante pour que le silicium prenne feu; mais le chlorure d'aluminium, dont la condensation se fait à l'état solide, en masquant la présence du chlorure de silicium, peut faire croire à la non-existence de ce dernier. Dans mes expériences, le silicium, qui, après attaque du produit brut par les acides, reste intimement mélangé à l'alumine, ne s'est donc pas comporté comme le carbone. Le rôle des deux métalloïdes paraît peu comparable; le carbone, résistant au chlore à toute température, se trouve encore en présence de l'alumine lorsque son action devient efficace (le silicium aurait disparu); en s'emparant de l'oxygène pour former un produit gazeux (CO), il s'élimine constamment et permet au chlore de poursuivre son attaque. Le silicium, au contraire, se conserverait-il en présence du chlore et deviendrait-il susceptible, au moment de la formation du chlorure d'aluminium, de prendre à l'alumine son oxygène, que la réaction serait entravée par l'apparition de la silice qui, s'interposant entre le chlore et l'alumine, empêcherait tout contact.

» Des mélanges de silice et d'aluminium, après réaction et attaque par les acides, ont fourni les résultats suivants :

N° 1.	Silice.........	230 gr	Silicium libre : 9 %
	Al............	75	
» 2.	Silice.........	225	Silicium libre : 14 %
	Al............	75	
» 3.	Silice.........	200	Silicium libre : 14 %
	Al............	100	
» 4.	Silice.........	200	Silicium libre : 22 %
	Al............	100	

» La quantité de silicium libre dépend donc : 1° des proportions de silice et d'aluminium réagissantes; 2° des conditions de refroidissement; c'est le n° 4 qui avait été refroidi avec le plus de soin.

» *Conclusions.* — Un mélange de silice et d'aluminium peut servir à la préparation du chlorure de silicium. Cette préparation se fait en deux temps : 1° réduction, au rouge, de la silice par l'aluminium, *et épuisement par les acides de la poudre obtenue;* 2° attaque par le chlore du résidu abandonné par les acides. »

---

[1] L'aluminium, en poudre fine, prend feu dans le chlore vers 100°; s'il est en fragments, les angles s'attaquent d'abord, puis la masse fond et prend la forme d'une boule très incandescente que l'on peut faire rouler dans le tube.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du phosphure d'hydrogène sur l'oxyde, l'hydrate et le carbonate de cuivre* [1]. Note de M. E. **Rubénovitch**, présentée par M. A. Ditte.

« *Oxyde de cuivre.* — L'oxyde préparé par calcination de l'azotate de cuivre contenait 79,14 pour 100 de cuivre (au lieu de 79,82 pour 100 théorique). Mis en présence du phosphure d'hydrogène, dans les conditions décrites dans nos Notes précédentes (*Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 270; t. CXXVII, p. 1398), l'oxyde de cuivre est immédiatement attaqué, d'abord lentement, puis énergiquement, avec un dégagement de chaleur considérable.

» La matière noire devient grise; lorsqu'on lave le produit de la réaction par de l'eau fraîchement bouillie et à l'abri absolu de l'air, on trouve dans les eaux de lavage de l'acide phosphorique; on ne trouve pas d'hydrogène dans le résidu gazeux.

» Nous avons obtenu les résultats suivants :

» 1° Pour deux molécules d'oxyde de cuivre il faut une molécule de phosphure d'hydrogène $\left(\text{rapport trouvé } \frac{CuO}{PH^3} = 2,06 \text{ et } 1,93\right)$.

» 2° La composition du précipité obtenu, séché à l'abri de l'air vers 80°, répond à la formule P^2Cu^5, comme le montrent les analyses suivantes :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
Phosphore	16,4	15,80	15,90
Cuivre	83,6	84,10	83,2
	100,0	99,90	99,1

» 3° Il se forme simultanément de l'acide phosphorique; c'est un cinquième, à très peu près, du phosphore introduit à l'état de phosphure d'hydrogène qui se retrouve à l'état d'acide phosphorique.

» La réaction peut donc être représentée par la formule suivante :

$$5PH^3 + 10CuO = 2P^2Cu^5 + PO^4H^3 + 6H^2O. \quad (1)$$

» *Hydrate de cuivre.* — La matière préparée en précipitant le sulfate de cuivre par la potasse et en lavant le précipité jusqu'à l'enlèvement complet

(1) Ce Travail a été fait au laboratoire de M. Joannis, à la Faculté des Sciences de Paris.

de la potasse contenait 54,24 pour 100 de cuivre, 30,2 pour 100 d'eau et des traces d'acide sulfurique; elle correspondait assez exactement à la formule $Cu(OH)^2 + H^2O$.

» L'action du phosphure d'hydrogène sur ce corps est extrêmement énergique et le dégagement de chaleur est tel que la matière devient incandescente. Pour modérer la réaction, il faut introduire le gaz peu à peu, par petites quantités, et agir à basse température, ou bien tenir la matière en suspension dans l'eau.

» On a trouvé dans le résidu gazeux des quantités variables d'hydrogène, d'autant plus grandes que la réaction était plus énergique. Les quantités d'acide phosphorique, que l'on dose dans les eaux de lavage, effectué à l'abri de l'air, sont aussi variables. Ce qui reste invariable, c'est la composition du précipité gris obtenu qui répond toujours à la formule P^2Cu^5. Voilà les détails de deux expériences, dont la première (*a*) a été effectuée en tenant la matière en suspension dans l'eau, et la seconde (*b*), en laissant le gaz agir énergiquement sur l'hydrate de cuivre.

» (*a*). $0^{gr},5132$ de matière contenant $0^{gr},2783$ ou 4,380 millimolécules de cuivre ont absorbé $45^{cc},36$ ou 2,032 millimolécules de phosphure d'hydrogène avec mise en liberté de $4^{cc},62$ ou 0,207 millimolécules d'hydrogène. Dans les eaux de lavage, on a trouvé $0^{gr},0125$ ou 0,403 millimolécules de phosphore à l'état d'acide phosphorique. Enfin, dans le phosphure de cuivre il y avait $0^{gr},0532$ ou 1,716 millimolécules de phosphore sur $0^{gr},274$ ou 4,328 millimolécules de cuivre. D'après ces données, les rapports $\frac{Cu(OH)^2}{PH^3} = 2,1$; $\frac{PO^4H^3}{PH^3} = 0,198$; $\frac{H^2}{PH^3} = 0,101$; $\frac{Cu}{P} = \frac{5,04}{2}$.

» (*b*). $0^{gr},1618$ de matière contenant $0^{gr},0877$ ou 1,385 millimolécules de cuivre ont absorbé $19^{cc},62$ ou 0,879 millimolécules de phosphure d'hydrogène avec mise en liberté de $14^{cc},86$ ou 0,665 millimolécules d'hydrogène. Dans les eaux de lavage, on a trouvé $0^{gr},0094$ ou 0,303 millimolécules de phosphore à l'état d'acide phosphorique, et le phosphure de cuivre contenait $0^{gr},0877$ ou 1,385 millimolécules de cuivre, $0^{gr},0171$ ou 0,551 millimolécules de phosphore. D'après ces données,

$$\frac{Cu(OH)^2}{PH^3} = 1,55; \qquad \frac{PO^4H^3}{PH^3} = 0^{gr},347; \qquad \frac{H^2}{PH^3} = 0,756; \qquad \frac{Cu}{P} = \frac{5,02}{2}.$$

» Il résulte d'une série d'expériences concordantes que la réaction, *si elle est modérée*, tend à se rapprocher de celle qui est représentée par la formule (1).

» *Carbonate basique de cuivre*. — Le carbonate de cuivre obtenu en précipitant le sulfate de cuivre par le carbonate de sodium contenait 55,25 pour 100 de cuivre, 19,99 pour 100 d'anhydride carbonique et 10,8 pour 100 d'eau, ce qui correspond assez exactement à la formule du carbonate basique $CO^3Cu, Cu(OH)^2, 0,5H^2O$.

» L'anhydride carbonique a été soigneusement dosé : 1° par l'appareil de Schrotter ;

2° volumétriquement, à la trompe à mercure, au moyen d'un petit appareil que nous avons construit : les deux analyses étaient concordantes.

» L'action du phosphure d'hydrogène sur le carbonate de cuivre est immédiate et très énergique; la réaction est accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable, sans donner toutefois lieu à une incandescence. La matière bleue devient bientôt d'un gris noir; on trouve dans les eaux de lavage de l'acide phosphorique et, dans le résidu gazeux, de l'anhydride carbonique avec absence complète d'hydrogène.

» Voici les résultats obtenus :

» 1° Pour 2 atomes de cuivre (c'est-à-dire 1 molécule de carbonate basique), il faut 1 molécule de phosphure d'hydrogène $\left(\text{rapport trouvé : } \frac{CO^3Cu.Cu(OH)^2}{PH^3} = 1,01 \text{ et } 0,95\right)$.

» 2° La composition du précipité obtenu répond à la formule

$$P^2Cu^5 \left(\frac{Cu}{P}; \text{ trouvé : } \frac{5,02}{2}\right).$$

» 3° Il se forme simultanément de l'acide phosphorique; un cinquième, à très peu près, du phosphore introduit à l'état de phosphure d'hydrogène se retrouve dans les eaux de lavage à l'état d'acide phosphorique.

» 4° On retrouve dans le résidu gazeux tout l'anhydride carbonique du carbonate de cuivre.

» On peut donc représenter la réaction par la formule suivante :

$$(2) \qquad 5PH^3 + 5[CO^3Cu.Cu(OH)^2] = 2P^2Cu^5 + PO^4H^3 + 5CO^2 + 11H^2O.$$

» Les résultats obtenus sont donc semblables à ceux que nous avons trouvés avec la solution aqueuse du sulfate de cuivre.

» Le phosphure obtenu est gris noir, amorphe, très soluble dans l'acide azotique et l'eau bromée. Il réduit le permanganate de potassium; l'acide sulfurique concentré l'attaque à chaud avec production de soufre et d'anhydride sulfureux.

» Nous avons obtenu le corps P^2Cu^5, ainsi que le corps PCu^3, décrit dans une Note précédente (*Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 1398), en assez grandes quantités en faisant passer un courant de phosphure d'hydrogène mélangé d'anhydride carbonique sur du carbonate de cuivre pour le premier, et sur l'oxydule de cuivre pour le second, puis en lavant et séchant le produit obtenu à l'abri absolu de l'air. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le dosage du mannose mélangé à d'autres sucres.* Note de MM. **Em. Bourquelot** et **H. Hérissey.**

« Au cours de nos recherches sur la composition de l'albumen de la graine de Caroubier, nous avons été amenés à étudier la question de savoir dans quelle mesure la propriété que possède le mannose de donner une hydrazone insoluble à froid, pouvait servir de base à un procédé de dosage de ce sucre.

» Pour cela, nous avons fait une série d'essais sur des solutions connues de mannose pur ou mélangé à d'autres sucres, essais dans lesquels la quantité de mannose-hydrazone précipitée était déterminée et comparée à la quantité que la théorie indiquait comme devant s'être formée. Déjà, sans doute, quelques expériences ont été faites dans cet ordre d'idées, mais non pas, que nous sachions, en partant du mannose cristallisé et pur.

» I. *Solutions diverses de mannose pur.* — 1. On mélange les deux solutions suivantes (¹) :

Mannose cristallisé...........	3^{gr}	Phénylhydrazine...........	$3^{cc},6$
Eau distillée.................	50^{cc}	Acide acétique cristallisable..	$3^{cc},6$
		Eau distillée, quant. suf. pour	18^{cc}

» On abandonne le mélange à la température du laboratoire (24°) pendant huit heures; on essore l'hydrazone à la trompe sur un petit entonnoir; on lave successivement avec 15^{cc} d'eau glacée, 10^{cc} d'alcool et 10^{cc} d'éther. On fait ensuite sécher dans le vide sulfurique.

» Résultats :

Poids de l'hydrazone..................	$4^{gr},45$
Quantité théorique....................	$4^{gr},50$

» La différence a donc été de 5^{cgr} pour environ 75^{cc} d'eau employés, ou de 1,1 pour 100, si on la rapporte à la quantité théorique d'hydrazone.

» 2. On mélange les deux solutions suivantes :

Mannose cristallisé...........	1^{gr}	Phénylhydrazine.............	$1^{cc},2$
Eau distillée................	$16^{cc},6$	Acide acétique cristallisable...	$1^{cc},2$
		Eau distillée, quantité suf. pour	6^{cc}

» On opère comme ci-dessus; mais on essore sur un double filtre, de façon à peser l'hydrazone par différence, ce qui évite toute perte de ce produit. Mêmes proportions

(¹) Les flacons dans lesquels on fait ces mélanges doivent être pleins.

de liquides de lavage. L'hydrazone, desséchée d'abord dans le vide sulfurique, est placée ensuite une demi-heure dans l'étuve à 100°. Pas de perte nouvelle de poids.

» Résultats :

Poids de l'hydrazone	$1^{gr},49$
Quantité théorique	$1^{gr},50$

» La différence a donc été de 1^{cgr} pour environ 25^{cc} d'eau employés, ou de 0,66 pour 100, si on la rapporte à la quantité théorique d'hydrazone.

3. On mélange les deux solutions suivantes :

Mannose cristallisé	$0^{gr},50$	Phénylhydrazine	$1^{cc},2$
Eau distillée	100^{cc}	Acide acétique cristallisable	$1^{cc},2$
		Eau, quantité suffisante pour	6^{cc}

» Le mélange est abandonné à la température de 10° pendant douze heures. On opère comme ci-dessus, sauf qu'on lave le produit essoré, successivement avec 10^{cc} d'eau glacée, 10^{cc} d'alcool à 95° et 10^{cc} d'éther.

» Résultats :

Poids de l'hydrazone	$0^{gr},695$
Quantité théorique	$0^{gr},750$

» La différence a donc été de 55^{mgr} pour environ 115^{cc} d'eau employés, ou de 7,9 pour 100, si on la rapporte à la quantité théorique d'hydrazone.

» II. *Solution de mannose et de galactose.* — On mélange les deux solutions suivantes :

Mannose	$0^{gr},80$	Phénylhydrazine	$2^{cc},4$
Galactose	$1^{gr},20$	Acide acétique cristallisable	$2^{cc},4$
Eau distillée	$33^{cc},2$	Eau, quantité suffisante pour	12^{cc}

» On abandonne à la température de 10° pendant huit heures, et, pour le reste, on opère comme ci-dessus.

» Résultats :

Poids de l'hydrazone	$1^{gr},195$
Quantité théorique	$1^{gr},200$

» Soit une différence de 5^{mgr} pour environ 50^{cc} d'eau employés, ou de 0,50 pour 100, si on la rapporte à la quantité théorique d'hydrazone.

» III. *Solution de mannose et d'arabinose.* — Même mode opératoire que ci-dessus, le galactose étant remplacé par de l'arabinose. Résultats identiques.

» IV. *Solution de mannose, de maltose et de dextrine.* — On a mélangé, dans cet essai, au mannose du maltose cristallisé brut, renfermant par conséquent de petites quantités de dextrine. Une solution de ce maltose brut ne précipitait pas, d'ailleurs, par la phénylhydrazine.

Mannose	1^{gr}	Phénylhydrazine	$2^{cc},4$
Maltose brut	1^{gr}	Acide acétique cristallisable	$2^{cc},4$
Eau distillée	50^{cc}	Eau, quantité suffisante pour	12^{cc}

» Même mode opératoire que ci-dessus. Liquides employés au lavage : eau glacée, 15^{cc}; alcool, 15^{cc}; éther 15^{cc}.

» Résultats :

Poids de l'hydrazone....................	1^{gr},44
Quantité théorique........................	1^{gr},50

» Soit une différence de 6^{cgr} pour environ 75^{cc} d'eau employés, ou de 4 pour 100, si on la rapporte à la quantité théorique d'hydrazone.

» Il ressort, de ces divers essais, que la phénylhydrazine peut servir à doser le mannose dans les recherches de Chimie végétale, et que la présence d'autres sucres ne modifie pas sensiblement les résultats. Ceux-ci seront suffisamment précis, si l'on opère à une température aussi basse que possible et sur des solutions renfermant de 3 à 6 pour 100 de mannose. Dans le cas où les solutions seraient plus diluées, le poids d'hydrazone trouvé devrait être augmenté de 4^{cgr} pour 100^{cc} de solution. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques propriétés de la dioxyacétone, en relation avec le degré d'agrégation moléculaire* (1). Note de M. **Gabriel Bertrand**, présentée par M. Duclaux.

« L'oxydation de la glycérine par la bactérie du sorbose conduit, comme on l'a vu antérieurement (2), à la production d'un sucre particulier, auquel convient le nom de *dioxyacétone*.

» Ce sucre cristallise facilement quand on évapore sa solution aqueuse dans le vide sec, à la température ordinaire. Il est alors en petits prismes plus ou moins nets et brillants, tout à fait inaltérables en vase clos. A l'air, ils résistent d'abord, plusieurs jours, si le temps est sec, puis finissent par condenser une trace d'eau qui accentue d'une manière remarquable la liquéfaction de la masse.

» La dioxyacétone cristallisée est sensiblement insoluble, à la température ordinaire, dans l'alcool absolu, l'éther et l'acétone : on peut la triturer et la laisser longtemps en contact avec ces liquides, sans qu'il s'en dissolve une proportion appréciable. Au contraire, à la température de l'ébullition, les cristaux disparaissent peu à peu dans le liquide; si l'on en ajoute de nouvelles quantités, elles se dissolvent à leur tour, et ainsi de suite, presque indéfiniment, mais, chose curieuse, aucune partie du corps

(1) Travail du laboratoire de Chimie du Muséum.

(2) G. Bertrand, *Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 842 et 984; 1898.

dissous ne se dépose ensuite par refroidissement. J'ai de ces solutions préparées depuis plus d'un an; elles sont aussi complètes que le premier jour [1].

» La dioxyacétone cristallisée fond lentement au voisinage de 70° en un liquide qui, devenu limpide, peut être refroidi et conservé plusieurs semaines dans des tubes capillaires, sans trace de cristallisation. En masse, le phénomène de surfusion est beaucoup moins durable, mais, dans les deux cas, on peut s'assurer que, à l'inverse du corps cristallisé, la dioxyacétone surfondue, c'est-à-dire amorphe, est extrêmement et instantanément soluble à froid dans l'alcool absolu, l'éther et l'acétone.

» Ces propriétés singulières trouvent leur explication dans l'existence de plusieurs états d'agrégation moléculaire de la dioxyacétone, et le passage de l'un à l'autre de ces états sous l'influence de la dissolution et de la fusion.

» A l'état solide et cristallisée, la molécule de dioxyacétone n'est pas $C^3H^6O^3$, comme on pourrait le supposer d'après son analyse et ses principales réactions. Elle est formée de deux molécules chimiques associées; elle répond, par conséquent, à la formule $2(C^3H^6O^3)$ et pèse 180 au lieu de 90.

» Dans cet état, elle est insoluble ou presque insoluble à froid dans l'alcool, l'éther et l'acétone; mais, sous l'influence de la chaleur, seule ou en présence des dissolvants énumérés, elle passe peu à peu à l'état de molécules simples qui sont extrêmement solubles.

On peut se convaincre qu'il en est bien ainsi, en déterminant le poids moléculaire de la dioxyacétone cristallisée et de la dioxyacétone amorphe (ou surfondue) par la méthode cryoscopique. Mais ici, il y a lieu de faire de nouvelles observations si l'on veut interpréter exactement les résultats de l'expérience.

» L'eau agit, en effet, sur les molécules associées de dioxyacétone; elle les sépare, d'abord très rapidement, puis de moins en moins vite, en molécules simples [1]; de sorte que, malgré la célérité de l'expérience, le poids moléculaire moyen du corps dissous est toujours plus faible au moment de la congélation qu'au début de l'expérience. En réchauffant le liquide, déterminant à nouveau son point de congélation, et cela un certain nombre de fois, on peut suivre la marche du phénomène et arriver, après un temps convenable, à n'avoir plus ou presque plus en dissolution que des molécules simples.

---

(1) Il faut évaporer jusqu'à consistance sirupeuse pour qu'elles se prennent lentement en cristaux.

(2) Une action analogue a été observée par Tollens et Mayer au sujet de la paraformaldéhyde (*Berichte*, t. XXI, p. 3503; 1888).

» Dans une expérience, on a pris 2gr, 505 de dioxyacétone cristallisée et 48gr, 375 d'eau refroidie vers + 5°. La dissolution s'est faite très rapidement et l'on a pu procéder à la détermination du point de congélation en une demi-heure environ. L'éprouvette cryoscopique fut alors abandonnée dans l'air à un réchauffement spontané, puis soumise à une nouvelle congélation, et ainsi de suite un certain nombre de fois. On a trouvé :

	Temps écoulé depuis le commencement de la dissolution.	Abaissement du point de congélation.	Poids moléculaire correspondant (constante = 18,5).
Première détermination	0h.30m	0°,618	155,0
Deuxième détermination........	0.45	0,636	150,6
Troisième détermination........	1	0,686	139,7
Quatrième détermination	3.40	1,006	95,3
Cinquième détermination........	6.25	1,026	93,3

» Dans une autre expérience, où le réchauffement de l'éprouvette cryoscopique était un peu plus lent, on a eu :

	Temps écoulé.	Abaissement.	Poids moléculaire.
Première détermination	0h.30m	0°,582	161,8
Deuxième détermination........	4.20	0,882	106,7
Troisième détermination..	7.30	0,978	96,5
Quatrième détermination	40	1,034	91,2

» Ces résultats montrent bien que la dioxyacétone cristallisée est formée de deux molécules chimiques associées au moment où elle entre en dissolution. Le suivant, mis en comparaison, suffira à établir que la dioxyacétone amorphe est composée de molécules simples.

» 2gr,507 de produit cristallisé ont été fondus dans un matras plongeant dans l'eau bouillante. Aussitôt la liquéfaction complète, le matras fut refroidi, rempli d'eau et pesé (eau ajoutée : 48gr, 198). Par agitation, le corps surfondu entra immédiatement en dissolution et le liquide fut versé dans l'éprouvette cryoscopique. Vingt-cinq minutes suffirent pour amener la congélation. On a obtenu :

Abaissement.	Poids moléculaire.
0°,906	105

» Le poids moléculaire trouvé dans cette expérience est notablement plus fort que celui prévu par la théorie; cependant la différence est peu importante, si l'on tient compte de la grande tendance qu'ont les molécules simples du corps fondu à reprendre la forme cristalline, c'est-à-dire la forme de molécules doubles. Un tel retour à l'état associé s'observe même jusque dans les solutions aqueuses. On voit, en effet, pour une

concentration et une température données, s'établir dans ces solutions un certain équilibre entre les molécules de chaque sorte. Quand la température augmente, le nombre de molécules associées diminue et l'on trouve un poids moléculaire plus petit; c'est l'inverse qui a lieu quand la température s'abaisse. Le phénomène est tout à fait comparable à celui que présentent certaines vapeurs, celle de l'acide acétique, par exemple; seulement, peut-être à cause de la viscosité du milieu, il faut un temps beaucoup plus long pour atteindre l'état d'équilibre qui correspond à chaque température. C'est d'ailleurs ce qui permet d'en saisir les phases à l'aide du cryoscope.

» Ainsi, à la température moyenne de 10° à 20°, le poids moléculaire de la dioxyacétone en solution aqueuse à 5 pour 100 s'écarte peu de 91-93; c'est le nombre stationnaire qu'on trouve quelques heures après la dissolution. Vient-on maintenant à chauffer le liquide vers 100°, on ne trouve plus, par un refroidissement rapide et la prise du point de congélation, qu'un chiffre voisin de 88-89. Abandonnée à elle-même, à la température du laboratoire, cette solution donne de nouveau les chiffres 91-93 indiqués plus haut; conservée plusieurs heures dans la glace, ils s'élèvent même à 96-97, pour revenir encore, à la température de 10°-20°, au chiffre 91-93 dont on était parti.

» *En résumé*, la dioxyacétone peut exister sous deux formes ayant chacune des propriétés et un état d'agrégation moléculaire différents. La connaissance de ces formes et des conditions qui font passer de l'une à l'autre permettent de donner de certaines anomalies physiques de la dioxyacétone, telles que la surfusion et la sursaturation, une explication qui pourra sans doute être étendue à d'autres substances, à certains corps gras, par exemple. »

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur les variations de la production de glycérine pendant la fermentation alcoolique du sucre*. Note de M. **J. Laborde**, présentée par M. Duclaux.

« Le poids de glycérine produite pendant la fermentation d'un poids déterminé de sucre n'est pas, comme on sait, une quantité constante. Pasteur a signalé, le premier, des causes de variation; d'autres savants se sont occupés ensuite de la question, mais elle est encore peu connue. J'ai entrepris à mon tour des recherches, à l'aide d'une méthode nouvelle de

dosage de la glycérine que j'ai indiquée en 1895 (¹); j'ai obtenu les résultats suivants :

» En faisant fermenter avec diverses variétés de levures un moût de raisin blanc à 180gr de sucre par litre, la quantité de glycérine produite par 100gr de sucre décomposé a varié depuis 2gr,50 jusqu'à 7gr,75. La majorité des levures a donné une moyenne voisine de 3 pour 100; celles dont les taux étaient les plus forts avaient, en général, un pouvoir alcoogène plus faible. Des chiffres très élevés, tels que 5,60 pour 100 et 7,75 pour 100, ont été obtenus avec une levure de Sauternes et une levure de la Martinique prise dans une fermentation de vesou.

» Une même variété de levure, vivant dans des milieux différents de même richesse saccharine, peut donner des proportions très différentes de glycérine; il y a augmentation lorsque le milieu est moins bien approprié à l'existence de la levure, lorsque la fermentation est pénible; la production de glycérine paraît être, en effet, en raison inverse de l'*activité* de la levure. Les chiffres extrêmes constatés ont été de 2,50 pour 100 pour l'eau de levure sucre, et de 5,46 pour 100 pour un milieu minéral contenant du tartrate d'ammoniaque comme aliment azoté; la levure employée était une levure de Médoc très active dans le moût de raisin.

» Si l'on modifie un milieu très bien approprié à la vie de la levure, par l'addition de matières nutritives étrangères surtout azotées, comme l'extrait Liebig, l'extrait de levure, la peptone, la production de glycérine augmente un peu, mais cela paraît être dû à l'atténuation de l'activité de la levure par la rupture d'équilibre des matériaux nutritifs du milieu primitif. Au contraire, certaines de ces matières organiques, ajoutées à un milieu minéral, font diminuer la glycérine, en même temps que la fermentation devient plus rapide.

La quantité de glycérine formée augmente avec la concentration du sucre; elle passe, par exemple, de 2,90 pour 100 à 4,95 pour 100 et à 6,10 pour 100, pour des proportions de 180gr, 300gr et 400gr de sucre par litre. Une part de l'explication de ce fait peut être attribuée à la diminution de l'activité de la levure par l'excès de sucre; car, pour la levure indiquée ci-dessus, habituée à vivre dans les moûts concentrés de Sauternes, le taux de glycérine a été beaucoup plus constant, quoique très élevé.

» Quand on augmente, par une addition d'acide tartrique, l'acidité naturelle, égale à 0,5 pour 100, d'un moût de raisin, on voit augmenter la glycérine; le moût naturel ayant donné 2,90 pour 100, on a eu 4,52 pour 100 lorsque l'acidité totale était de 1 pour 100, et 7,33 pour 100 pour une acidité de 2 pour 100 exprimée en acide sulfurique. Les diverses races de levure sont plus ou moins sensibles à l'acidité. Après qu'on a eu neutralisé le moût, la production de glycérine a augmenté un peu et n'a pas varié sensiblement pour une légère alcalinité, soit avec une levure de bière, soit avec une levure de vin. La nature de l'acide libre dans un milieu a beaucoup d'influence; car, si l'on sature partiellement l'acidité naturelle, supérieure à 1 pour 100, d'un moût de raisin, on ne voit pas de variations bien accusées dans la production de glycérine.

» La glycérine augmente généralement avec la température, qui influe plus ou moins

---

(¹) *Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 1895, et *Annales de Chimie analytique*, 1899.

avec les diverses levures; pour certaines, on a constaté des variations allant presque du simple au double pour des fermentations faites à 15° et à 35°.

» Parmi les divers sucres que peut faire fermenter une même levure, on en trouve qui lui font produire des quantités différentes de glycérine; ainsi, le galactose et le lactose interverti ont donné, avec une levure de vin, 3,15 pour 100, tandis que le glucose, le lévulose, le saccharose, le maltose ont fourni le chiffre constant de 2,45 pour 100. Pour d'autres levures, parmi lesquelles une levure de bière, le maltose s'est trouvé inférieur au glucose, au lévulose ou au saccharose; la différence a été de 2,27 pour 100 à 2,84 pour 100. Avec une levure de lactose faisant fermenter très activement ce sucre, on a obtenu 3,16 pour 100 avec le sucre interverti, et 1,75 pour 100 seulement avec le lactose.

» Comme M. Effront, j'ai trouvé que le rapport de la glycérine au sucre fermenté varie constamment au cours de la fermentation; c'est ainsi que trois stades successifs du phénomène ont donné les proportions suivantes : 5,46 pour 100 après la perte de 60^{gr} de sucre par litre; 4,42 pour 100 après la disparition de 120^{gr} et 3,35 pour 100 après la fermentation complète des 180^{gr} de sucre contenus dans un litre de moût de raisin.

» Plusieurs influences peuvent être invoquées pour expliquer ce résultat :

» 1° La production de glycérine est plus faible dans un liquide déjà alcoolisé que dans un milieu non alcoolisé; j'ai trouvé une différence de 3,73 pour 100 à 3,07 pour 100 entre un moût naturel et le même moût alcoolisé à 8 pour 100 et fermentant avec la même levure;

» 2° La glycérine étant probablement surtout un résidu du sucre employé à la construction de la cellule, ce résidu doit être d'autant plus considérable que la dépense de construction est plus grande; c'est en effet dans les premiers temps d'une fermentation vigoureuse que se produit la majeure partie de la levure qui doit se retrouver à la fin, et l'on constate toujours une élévation du taux de glycérine quand l'on fait augmenter dans un milieu donné la quantité de levure formée, soit en augmentant la quantité d'oxygène qui est à la disposition de la levure, soit en arrêtant la fermentation en cours de route, pour la faire repartir ensuite par de nouvelles générations de la même levure.

» Les faits qui précèdent peuvent expliquer les variations relativement faibles de la production de glycérine que l'on observe habituellement dans les liquides fermentés et notamment dans les vins ordinaires; mais dans les vins spéciaux qui proviennent de raisins atteints de pourriture noble, tels que ceux de Sauternes, j'ai montré [1] qu'il n'est pas rare de constater

---

[1] *De la glycérine dans les vins provenant de raisins atteints de pourriture noble* (*Revue de Viticulture*, 1897).

des productions qui atteignent près de 15 pour 100 du sucre fermenté et qui s'expliquent d'abord par certaines des influences indiquées ci-dessus, et ensuite par l'existence, dans le moût de raisin, avant fermentation, d'une proportion importante de glycérine (souvent plus de 10^{gr} par litre) qui provient de l'action du *Botrytis cinerea* sur le sucre du jus de raisin. »

BOTANIQUE. — *Sur la structure anatomique des* Vanilles aphylles. Note de M. **Édouard Heckel**, présentée par M. Gaston Bonnier.

« Il existe, on le sait, deux formes bien dissemblables de Vanilles : les unes, pourvues de feuilles très charnues et souvent très développées; les autres, entièrement sans feuilles. Parmi ces dernières, j'ai reçu : 1° de Nossi-Bé, où elle est cultivée couramment, paraît-il, la *Vanilla Phalænopsis* Reich., originaire des Seychelles; 2° du Jardin royal de Kew, la *Vanilla aphylla* Blume, espèce asiatique qui a les plus grandes ressemblances avec sa congénère africaine et semble être la miniature de la première. Dans les deux formes, la tige sarmenteuse est deux fois sillonnée et de jeunes feuilles très petites, roulées en cornet, se détachent de bonne heure, laissant sur la tige une cicatrice très apparente en face de laquelle naît une racine adventive aérienne.

» Ce qui paraît distinguer ces deux espèces, en dehors des organes reproducteurs, c'est le fait suivant qui a été le point de départ de mes recherches anatomiques. Quand on coupe transversalement la tige de *V. Phalænopsis,* on voit immédiatement sourdre sur les plaies une substance ayant l'apparence d'un latex, abondante, blanche, gluante, poissant aux doigts et qui ne tarde pas à se solidifier. Cette émission de gomme laiteuse se fait par des points spéciaux de la périphérie de la coupe. Des faits semblables s'observent dans la *Vanilla aphylla* et dans la *V. planifolia* Andr., mais le liquide qui s'échappe des coupes de la tige y est incolore, quoique abondant et gluant comme dans la *V. Phalænopsis*.

» Les recherches que j'ai entreprises, en vue de connaître les causes et la nature de cette émission abondante de pseudolatex, m'ont conduit à constater, dans ces plantes, des organes et des éléments cellulaires, d'une nature spéciale, qui n'ont pas été signalés jusqu'ici, à ma connaissance, dans les Orchidées.

» Dans les *V. Phalænopsis* et *aphylla,* la tige présente au-dessous d'un épiderme non cristalligène (il l'est dans la *V. planifolia*) un parenchyme chlorophyllien formé

de cellules ovoïdes assez grosses disposées en files longitudinales régulières et pourvues aux deux extrémités, supérieure et inférieure, de deux petites proéminences qui se soudent à des proéminences semblables appartenant aux cellules placées au-dessous et en dessus d'elles dans la file à laquelle elles appartiennent : c'est ce qui apparaît nettement dans une coupe longitudinale. Elles sont en outre soudées avec les autres cellules des files voisines qui les entourent, non par tous les points de leur surface, mais par des parties limitées qui sont séparées par de larges espaces intercellulaires. Il résulte de cette disposition qu'une coupe transversale ou longitudinale de ce tissu présente, au microscope, des cellules dont les parois semblent perforées comme celles des *Leucobryum* ou des *Sphagnum*.

» Ce n'est là qu'une apparence. Les lignes circonférencielles ou elliptiques, qui se dessinent nettement sur les parois cellulaires, limitent seulement les surfaces par lesquelles ces parois sont accolées à celles des cellules voisines. En somme, c'est une forme du tissu lacuneux : il remplace, dans la tige dépourvue de feuilles, le même tissu qui existe, sous la même forme, dans la presque totalité du parenchyme foliaire des Vanilles à feuilles et notamment dans la *V. planifolia*.

» Au milieu de ce même tissu lacuneux, on trouve dans les Vanilles aphylles comme dans les Vanilles feuillées, de véritables *canaux sécréteurs* mais d'une forme variable et d'une origine spéciale.

» Toujours en grand nombre dans ce tissu, tantôt ils sont bordés de cellules plates (*V. Phalænopsis*), tantôt ils ne le sont pas (*V. aphylla, planifolia*). Mais dans tous les cas ils reconnaissent toujours (ainsi qu'on peut le voir par l'examen des tissus jeunes) une même origine. Ce sont d'abord des files longitudinales de cellules à raphides, bien nettement séparées les unes des autres par des cloisons transversales et remplies de petits cristaux aiguillés d'oxalate de chaux. Ceux-ci s'accroissant considérablement, les cloisons transversales disparaissent, puis les cellules voisines du canal ainsi formé s'aplatissent, et, quoique empruntées au tissu lacuneux ambiant que je viens de décrire, ne présentent aucune des lignes circonférencielles ou elliptiques qui caractérisent les cellules voisines. Dans toute l'étendue du canal, les raphides accrus se disposent par groupes compacts et se recouvrent d'une matière mucilagineuse abondante, tantôt colorée en blanc, tantôt incolore. Si l'on examine au microscope cette substance quand elle vient fraîchement de s'échapper des canaux sécréteurs, on constate qu'elle est uniquement formée de raphides et de mucilage.

» C'est à la limite même de ce tissu lacuneux que commencent, dans les *Vanilla Phalænopsis* et *aphylla*, à apparaître les faisceaux libéroligneux épars dans la moelle entière. Mais la moelle est constituée par un tissu incolore spécial qui ne se retrouve pas dans la *V. planifolia*. Il est formé de grandes cellules portant des bandes cellulosiques transversales et parallèles entre elles. Ce tissu rappelle morphologiquement celui de même nature qui caractérise les feuilles de *Pleurothallis*. Dans *V. aphylla*, ce tissu est proportionnellement plus réduit que dans *V. Phalænopsis;* mais, dans ces deux espèces, il est plus rapproché de l'épiderme dans les points qui correspondent aux sillons de la tige, où le tissu lacuneux est à peine représenté par une ou deux couches de cellules. Là, le tissu à bandes cellulosiques commence presque de suite. Dans la *Vanilla planifolia,* et probablement dans toutes les Vanilles à feuilles, immédiatement au-dessous de l'écorce formée par un parenchyme chlorophyllien

normal non lacuneux avec canaux à raphides, on voit un endoderme sclérifié qui n'existe pas dans les Vanilles aphylles. De plus, la moelle ne présente pas de cellules à bandes; enfin, les faisceaux sont peu espacés en dedans de l'endoderme : leur constitution est du reste la même dans les deux cas.

» Dans la jeune feuille caduque des Vanilles aphylles, on ne trouve, avec les faisceaux libéroligneux, pas autre chose qu'un parenchyme qui n'est pas différencié; c'est un tissu homogène sans caractéristique. Pas de différences pour ce qui touche à la constitution histologique des racines entre les Vanilles à feuilles et sans feuilles.

» Il résulte de tous ces faits : 1° que la simple consultation des caractères anatomiques dans la tige des Vanilles aphylles ne permettrait pas, en raison de la dissemblance absolue qu'ils présentent avec ceux des Vanilles feuillées, de les rapprocher de ces dernières dans un même genre, ce qui démontre bien à quel point ces caractères, s'ils étaient invoqués isolément, resteraient parfois insuffisants au point de vue taxonomique; 2° que la théorie du thalle, adoptée par Herbert Spencer (*Principes de Biologie*) pour expliquer la formation de la tige des Monocotylées, semble être fortement appuyée par le fait de la présence simultanée, dans la tige des Vanilles aphylles et dans les feuilles des Vanilles feuillées, des mêmes éléments cellulaires constituant l'écorce. »

BOTANIQUE. — *Le* piralahy, *liane à caoutchouc de Madagascar.* Note de M. **Henri Jumelle**, présentée par M. Gaston Bonnier.

« Le *piralahy*, ou *vahealahy*, pousse à Madagascar dans la même région occidentale que le *guidroa* (*Mascarenhasia velutina*), que nous avons décrit dans une Note précédente; mais c'est une liane, alors que le *guidroa* est un arbre.

» Le tronc de ce *piralahy*, d'après M. Périer de la Bathie, ne dépasse pas un diamètre de 15^{cm}. Les rameaux que nous avons pu examiner étaient bruns, parsemés de très petites lenticelles blanc jaunâtre. Les feuilles sont ovales, aiguës au sommet et à la base, avec 10 à 13 paires de nervures secondaires, obliques par rapport à la nervure principale, et formant sur le bord à la face inférieure un ourlet assez net; sur la face supérieure, la nervure principale est en gouttière. Dans les plus grandes que nous ayons vues, le limbe avait $6^{cm},5$ de longueur sur 3^{cm} de largeur, et le pétiole 1^{cm}; plus souvent, le limbe a 5^{cm} à 6^{cm} de longueur sur $1^{cm},5$ à $2^{cm},5$ de largeur, et le pétiole 5^{mm} à 8^{mm}. A l'état frais, ce pétiole est ordinairement jaunâtre, et le limbe vert clair.

» Les fleurs sont groupées, par 3 à 8, en cymes bipares, latérales ou terminales; chacune est portée par un pédicelle de 5^{mm} à 7^{mm}, placé à l'aisselle d'une bractée ovale-

aiguë, et muni latéralement de deux autres bractées semblables. Ces 3 bractées, noires à l'état sec, sont bordées de cils bruns.

» Le calice est en préfloraison quinconciale; les sépales, coriaces, chagrinés, bordés de cils bruns et ovales-aigus, comme les bractées, ont, en moyenne 3^{mm} de longueur.

» Le tube de la corolle a 10^{mm} à 15^{mm} et est surmonté de lobes à peu près de même longueur, sur 3^{mm} de largeur. Les étamines sont insérées dans la partie renflée du tube immédiatement au-dessus du calice.

» La floraison a lieu en novembre et décembre; la corolle est extérieurement lavée de jaune pâle et blanche à l'intérieur.

» Les fruits mûrissent de juin à octobre. Nous ne les avons pas eus entre les mains, mais M. Périer de la Bathie nous dit qu'ils sont ovoïdes, de 15^{mm} sur 10^{mm}, jaunes à la maturité, et qu'ils contiennent une pulpe acidule, comestible, dans laquelle sont logées les graines.

» Notre plante est donc un *Landolphia;* mais nous la croyons une espèce nouvelle, et telle est aussi l'opinion de M. K. Schumann, qui a si bien étudié ce genre et à qui nous avons montré des échantillons de *piralahy*.

» Bien distincte du *Landolphia madagascariensis,* elle se rapproche plutôt du *Landolphia crassipes,* récolté en 1879 à Semberano par Hildebrandt; mais elle en est aussi différente, ne fût-ce que par l'absence de renflement du pétiole. Nous l'appellerons *Landolphia Perieri.*

» On la trouve dans toutes les forêts du Bouèni, à Majunga, à Andriba, dans les vallées de l'Ikopa, du Betsiboka et du Menavava.

» Son caoutchouc est excellent et ne contient qu'une infime proportion de résine (5,5 pour 100). Les Sakalaves, pour le recueillir, coupent la liane par tronçons, qu'ils mettent à égoutter au-dessus d'un récipient; ils coagulent par le jus de citron ou les fruits pilés de tamarinier.

» Pendant la saison sèche, la plante donne très peu de lait, mais qui coagule spontanément. Pendant la saison des pluies, le lait est beaucoup plus clair, mais ne donne alors que très peu de gomme : 60^{gr} environ par litre.

» Le latex que nous avons examiné et que M. Périer de la Bathie nous a fait parvenir en très bon état, grâce à l'addition d'ammoniaque, a été recueilli à cette dernière époque. Très fluide, il traverse tel quel le papier à filtrer, alors que, pour la plupart des autres laits à caoutchouc, les globules restent sur le filtre. Ces globules sont, du reste, de très faibles dimensions : ils mesurent de $0^{mm},0020$ à $0^{mm},0022$ de diamètre, alors que ceux d'*Hevea* (caoutchouc de Para), ont, en moyenne, $0^{mm},0035$. Nous n'avons pu réussir à les séparer de l'eau-mère par centrifugation au moyen d'un appareil mû par l'eau.

» La densité du lait, après qu'on a fait évaporer l'ammoniaque par une légère ébullition, est de 0,996.

» De cette faible densité, inférieure à celle de la plupart des autres laits à caoutchouc, qui est supérieure à l'unité, on serait alors tenté de conclure, *a priori*, à une grande richesse en substance élastique, puisqu'il est admis, en règle générale, que plus un suc gummifère contient de caoutchouc, plus son poids spécifique est faible.

» Nous avons vu pourtant plus haut qu'il n'en est rien : 1^{lit} du lait reçu ne contenait environ que 65^{gr} de gomme.

» Cette intéressante particularité, qui démontre quelle circonspection il faut apporter dans l'énoncé de ces prétendues règles générales, s'explique par la densité exceptionnellement faible des globules et par la faible proportion, dans le lait, des substances étrangères. La densité du caoutchouc de *piralahy* est de 0,916 (celle du caoutchouc de Para étant de 0,920); et 100^{gr} du produit obtenu par dessiccation du lait ne contiennent que 8^{gr} à 10^{gr} de matières diverses. On conçoit comment ces deux faits réunis contribuent à diminuer la densité totale du liquide, malgré la petite proportion de globules.

» Au sujet des substances étrangères, ajoutons que la liqueur de Fehling ne décèle pas la moindre trace de glucose; il n'y a pas davantage d'amidon.

» Une autre particularité que nous a présentée le lait de *piralahy* et que nous ne pouvons que mentionner ici, nous réservant de donner plus de détails dans un travail plus complet, c'est la difficulté avec laquelle on obtient la coagulation soit par l'ébullition, soit par l'alcool ou l'éther.

» Lorsqu'on fait bouillir le liquide, contrairement à ce qui a lieu pour la plupart des bons laits à caoutchouc, la coagulation ne se produit qu'au fur et à mesure de l'évaporation, et la gomme n'est obtenue en totalité que lorsque l'évaporation est complète. Il faut, d'autre part, ajouter au latex trois ou quatre fois son volume d'alcool absolu pour recueillir le caoutchouc. L'alcool est cependant considéré d'ordinaire comme un des coagulants les plus énergiques et les plus constants.

» Par contre, on provoque aisément la coagulation, même dans le liquide resté fortement alcalin, avec un grand nombre de réactifs, dont plusieurs sont souvent sans action sur les autres laits : acides sulfurique, chlorhydrique, acétique et citrique ; potasse caustique, alun, sulfates de magnésie et de soude, chlorure de sodium, azotate et sulfate de chaux, oxalates de potasse et d'ammoniaque, etc.

» On voit ainsi, une fois de plus, à propos de cette nouvelle espèce de *Landolphia* que nous venons de décrire, combien sont variables les caractères des latex à caoutchouc; et le lait de notre *piralahy* présente réunies quelques particularités qu'il importe, croyons-nous, de retenir comme contribution à l'étude générale, encore si incomplète, de ces latex. »

GÉOLOGIE. — *Sur le bord externe du Briançonnais entre Freyssinières et Vars.* Note de MM. **W. Kilian** et **E. Haug**, présentée par M. Marcel Bertrand.

« On sait, depuis les travaux de Ch. Lory, que la zone du Briançonnais présente, par la nature de ses sédiments, un contraste assez marqué avec

les contrées voisines. M. Termier, qui a récemment étudié en détails une partie de cette zone, a été tellement frappé de ce contraste qu'il y a vu la confirmation d'une hypothèse fort ingénieuse sur la structure générale du Briançonnais, présentée ici-même, il y a quelques mois ([1]). Cet auteur a insisté particulièrement sur l'indépendance absolue de ce qu'il a appelé la *zone du Flysch* (pays des grès de l'Embrunais de Ch. Lory), qui limiterait à l'ouest la région charriée du Briançonnais et qu'il envisage comme étant en place et comme formant le substratum de cette région charriée.

» Nos observations des années précédentes et celles que nous avons faites récemment dans une course commune nous ont montré que cette indépendance est loin d'être aussi absolue qu'il semblerait à première vue. Le faciès dit *briançonnais* se rencontre déjà, en effet, avec son développement typique, au cœur même de la *zone de Flysch*.

» Nous rappellerons qu'il existe à Jausiers des anticlinaux à charnière conservée, qui pointent au milieu du Flysch et font affleurer non seulement la succession bien connue des calcaires du Briançonnais, des calcaires et marbres phylliteux et des quartzites, mais aussi des *anagénites* du Permien, identiques à celles de l'Argentière.

» Dans le nord de l'Embrunais, à Dourmillouse, nous avons constaté récemment un fait plus concluant encore. Bien à l'ouest des plis les plus occidentaux du Briançonnais, la profonde coupure de la Byaisse fait apparaître, sur tout le pourtour d'un vaste cirque de rochers, une lame de mélaphyre du type bien connu de Champoléon, comprise entre deux lames moins épaisses de calcaire de Guillestre, le tout étant intercalé dans une masse puissante de dépôts nummulitiques et représentant par conséquent un vaste anticlinal fortement étiré et couché vers l'ouest. Ici donc les calcaires rouges de Guillestre, c'est-à-dire l'un des éléments les plus typiques de la série briançonnaise, se trouvent associés, dans un même pli, avec des mélaphyres du type du Haut-Drac. Cette association rappelle la coexistence, au Plan de Phazy, d'un granite laminé du type Pelvoux avec une succession à faciès briançonnais (Permien rouge, quartzites, gypses et calcaires triasiques, Brèche du Télégraphe).

» Au point de vue tectonique, la solidarité de la *zone du Flysch* et des plis du Briançonnais ([2]) est non moins évidente. Tandis que dans l'hypothèse de M. Termier, les massifs qui continuent au sud les *nappes du Briançonnais* devraient reposer sans racines sur un substratum de Flysch, c'est précisément l'inverse qui a lieu.

([1]) *Sur la structure du Briançonnais* (*Comptes rendus*, 13 février 1899). — *Les nappes de recouvrement du Briançonnais* (*Bull. Soc. géol. de France*, 3e série, t. XXVII, p. 47-84, pl. I; 1899).

([2]) *Bulletin de la Société géologique de France*, 3e série, t. XXVII, p. 84 et 126.

» Dans les environs de Réotier, sur les deux rives de la Durance, on constate très nettement l'existence de deux anticlinaux, séparés par un étroit synclinal de Lias et de Flysch, dont le plus oriental fait apparaître le granite du Plan de Phazy, et dont le plus occidental comprend un noyau houiller (église de Réotier). Si l'on suit ces plis vers le sud, on ne tarde pas à les voir disparaître sous le Flysch. Le pli occidental fait voir, un peu à l'est du hameau de Doussarelle, une terminaison périclinale, tandis que le pli oriental s'écrase contre le précédent, pour reparaître à très peu de distance, sous la forme d'un brachyanticlinal de calcaires triasiques, mis à nu, par l'érosion, au milieu du Flysch.

» Ces deux anticlinaux ne sont autre chose que la continuation méridionale de la *première* et de la *deuxième écaille* de M. Termier, suivie par cet auteur jusqu'au sud de Freyssinières. En effet, le pli occidental de Réotier se poursuit nettement vers Freyssinières, par le bois de Roche-Charsière et passe à l'est du col de Val-Haute; le pli oriental, séparé sur toute sa longueur du précédent par une bande synclinale de Flysch, longe d'abord la Durance, comprend le Houiller de Chanteloube, se couche graduellement vers l'ouest et va former le sommet de la Tête de Gaulent, pour traverser ensuite la vallée de Freyssinières.

» A partir de Chanteloube, la continuation de ces plis vers le nord est en partie masquée par une masse triasique très étendue qui leur est superposée. La surface inférieure de cette *nappe,* jalonnée par des lambeaux d'Éocène, de calcaire de Guillestre et de Lias, montre clairement que l'on est en présence du flanc inverse d'un pli anticlinal couché, dont la racine doit être cherchée vers l'est, sur la rive gauche de la Durance. Or, ce flanc inverse est la *troisième écaille* de M. Termier et se continue certainement vers le nord jusqu'à la vallée du Fournel.

» Ce témoin, épargné par l'érosion sur la rive droite, fait d'ailleurs partie de tout un système de plis, qui sont couchés vers l'ouest et le sud-ouest et dont les empilements, signalés déjà plus au nord par M. Lugeon et par l'un de nous [1] sur le flanc occidental du grand éventail intra-alpin, constituent les massifs de l'Alpavin et de Moussière, sur la rive gauche de la Durance. Certains de ces plis, reployés en voûte (gorge du Guil), dépassent même l'horizontale et leurs charnières anticlinales sont enfoncées dans le Flysch du synclinal de Guillestre. Entre Guillestre et Vars, une de ces charnières, mise à nu et isolée par l'érosion, apparaît avec la plus grande netteté.

» Ainsi, la disposition symétrique des couches de part et d'autre d'une bande centrale de Flysch n'est qu'apparente; car le plongement vers le

---

(1) Kilian et Lugeon, *Une coupe transversale des Alpes briançonnaises, de la Gyronde à la frontière italienne* (*Comptes rendus,* 2 janvier 1899). — *Bull. Serv. Carte géol.,* n° 69, p. 107 et 116.

sud-ouest des couches triasiques et jurassiques qui constitueraient le flanc nord-est de ce grand synclinal résulte en réalité du déversement exagéré des plis les plus occidentaux de l'éventail briançonnais.

» Nous croyons pouvoir ajouter que d'autres plis, plus intérieurs, appartenant également au flanc sud-ouest de ce même éventail, ont vraisemblablement donné naissance à la nappe supérieure de recouvrement de l'Ubaye.

» Si l'on considère maintenant que la partie du Briançonnais étudiée par M. Termier est reliée intimement à celle qui fait l'objet de cette Note par une continuité évidente des éléments stratigraphiques et tectoniques, on est conduit logiquement à penser que l'existence d'une série de plis couchés empilés ([1]), en partie laminés, puis replissés, expliquerait suffisamment les particularités si curieuses signalées par notre confrère. »

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur les marmites des îlots granitiques de la cataracte d'Assouân (Haute-Égypte).* Note de M. **Jean Brunhes**, présentée par M. de Lapparent.

« Dans une Communication précédente ([2]), à la suite d'observations faites au barrage de la Maigrauge, près de Fribourg (Suisse), sur des marmites torrentielles formées récemment dans la mollasse marine, j'avais émis l'opinion que les deux types principaux de marmites observés jusqu'ici, les marmites à fond concave et les marmites à fond conique avec dépression annulaire, représentaient un même type à deux moments de la formation. Les observations que j'ai faites, au mois de mars 1899, sur les îlots granitiques qui parsèment le rapide, dit *première cataracte du Nil*, de Philé à Assouân, confirment absolument cette manière de voir.

» Les conditions de ce rapide sont assez exceptionnelles : une différence de près de 8^m en moyenne entre le niveau des basses eaux et le niveau de

---

([1]) L'examen des coupes publiées par M. Termier permet, en effet, de reconstituer, dans beaucoup de cas, le flanc inverse de ses « nappes », qui doivent, par conséquent, être considérées comme de véritables *plis couchés*, et non comme des « écailles » ayant préexisté au principal plissement.

([2]) *Sur quelques phénomènes d'érosion et de corrosion fluviales* (*Comptes rendus*, séance du 14 février 1898, p. 557).

la grande crue annuelle du Nil fait que, durant trois ou quatre mois par an, ces rochers, qui émergent aux basses eaux, sont recouverts par le flot montant.

» Surtout dans la zone d'aval du rapide, un grand nombre de courants contraires se heurtent, et il se produit d'actifs et très nombreux tourbillons. Ces tourbillons sont à la fois très variables et éphémères; ils se déplacent et ils changent sans cesse d'intensité, puisque le flot qui les détermine est sans cesse modifié.

» *a*. Tandis que, dans les pays glaciaires, une certaine permanence des tourbillons sur les mêmes points a eu pour effet d'agrandir jusqu'à des proportions grandioses les marmites d'abord ébauchées ([1]); on est frappé, sur les îlots d'Assouân, de la multiplicité des petites marmites et de la rareté des grandes (des marmites de 2^m de diamètre au plus sont exceptionnelles); les tourbillons, en effet, naissent et renaissent, indépendants de ceux qui les ont précédés, et les résultats de leur action, les marmites, se multiplient, se juxtaposent ou se croisent même, jusqu'à faire de ces massifs de granite des masses criblées de trous; le type le plus curieux que j'aie observé est un petit îlot, voisin d'Assouân, un peu en amont de l'île d'Éléphantine, et qui mériterait vraiment le nom d'*Ilot des Marmites,* il a 30^m de longueur et 18^m de largeur; les marmites ou lambeaux de marmites y sont, à la lettre, innombrables; vu de haut, l'îlot semble avoir été perforé comme à l'emporte-pièce.

» *b*. Tandis que, dans les pays glaciaires, la succession de tourbillons de différente intensité et de différents diamètres sur un même emplacement a fini le plus souvent : 1° par oblitérer les formes intérieures des marmites et détruire les saillies ou les sillons spiraliformes des parois; 2° par terminer les marmites, c'est-à-dire par les faire aboutir à la forme de sac ou de trou à fond concave, sur les îlots d'Assouân : 1° presque toutes les marmites présentent des traces fraîches de pas de vis sur leurs parois; 2° le plus grand nombre présentent la forme inachevée, c'est-à-dire à fond conique avec dépression annulaire; dans les conditions normales d'Assouân, il y a, en effet, plus de chances que partout ailleurs pour que les tourbillons durent peu de temps et soient brusquement interrompus;

([1]) Le plus grand des *Moulins de glaciers* qu'a fait déblayer M. le professeur Heim au *Gletschergarten* de Lucerne a $9^m,50$ de profondeur et 8^m de diamètre; le plus grand de ceux qu'a découverts M. le professeur Steffens, au col de Maloja, et que j'ai moi-même étudiés en juillet 1898, a plus de 11^m de profondeur et 6^m de diamètre.

d'autre part, ces îlots sont si bien percés à jour en tous points et en sens divers, qu'il arrive fréquemment que la paroi d'une marmite est usée jusqu'à devenir trop mince pour supporter la pression intérieure et tout à coup cède; j'ai observé au moins cinquante marmites de cette espèce, ainsi brisées, *éventrées*, en pleine formation. Or toutes présentent la forme à fond conique, c'est-à-dire celle que j'appelle la *forme normale* de marmite interrompue. Un cas analogue et peut-être plus curieux se rencontre à la première cataracte du Nil : la marmite une fois amorcée et en partie formée par un tourbillon de crue, pour une cause quelconque, le courant a emporté toute la partie supérieure du mamelon de granite dans lequel le tourbillon avait travaillé; il n'est resté que la portion inférieure de la marmite : c'est encore là un cas d'interruption bien nettement caractérisé; or j'ai observé et déblayé plusieurs types de cet ordre, et tous étaient à fond conique.

» Un spécimen de cette dernière catégorie mérite une mention spéciale : la surface d'arrachement de la roche correspondait à peu près au niveau du fond momentané d'une marmite qui avait environ $1^{m},80$ de diamètre; et, au-dessus de la plate-forme de roche rugueuse, est restée seule en saillie, comme témoin de la marmite disparue, la partie inférieure, ce qu'on pourrait appeler le *culot :* c'est une protubérance de forme approximativement conique, entourée d'une dépression nettement spiraliforme, dont la ligne de fond ne correspond point à un plan horizontal; aussi bien le courant tourbillonnaire, en se heurtant à une roche peu homogène comme le granite à gros grains, s'est décomposé en une série de mouvements secondaires dont les irrégularités de la surface polie sont la preuve très visible.

» J'ajouterai deux brèves considérations :

» J'ai examiné de près environ 400 marmites; j'en ai vidé une cinquantaine : dans le fond de 2 ou 3 à peine j'ai trouvé un ou deux galets de 4^{cm} ou 5^{cm} de diamètre; dans presque toutes je n'ai trouvé que du sable, un sable étonnamment fin; c'est avec le sable seul que les tourbillons ont creusé le granite d'Assouân; l'idée de la meule unique, formant la marmite, telle que la suggère l'expérience instituée au *Gletschergarten* de Lucerne, me semble de plus en plus une idée discutable; à Assouân, en tout cas, il n'y a pas de meule. Le procédé du travail tourbillonnaire ressemble à l'usure à l'émeri, au travail du lapidaire qui use de la pierre très dure avec de la poussière de pierre.

» Nulle part, peut-être, autant qu'aux rapides du Nil, on ne saurait être

frappé du rôle joué par le tourbillon comme facteur actif d'attaque et de destruction par l'eau : la marmite tourbillonnaire semble l'effet le plus énergique de la tactique victorieuse des courants en vue de la destruction progressive des seuils. Les masses compactes, ainsi percées de part en part, s'effondrent tout à coup; certains îlots d'Assouân montrent ainsi les amas chaotiques de portions récemment effondrées. »

M. **Ad. Richard** adresse une Note relative à un arc-en-ciel présentant une apparence anormale.

La séance est levée à 3 heures trois quarts.

M. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 31 juillet 1899.

*L'*Hydrodictyon utriculatum *de Roth et l'*Hydrodictyon femorale *d'Arroudeau,* par J. Comère. Toulouse, Lagarde et Sebille, 1899; 1 br. in-8°. (Hommage de l'Auteur.)

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. N° 12. Berlin, R. Friedländer und Sohn, 1899; 1 vol. in-8°.

Astronomical and meteorological observations, made at the Radcliffe observatory. Oxford, James Parker and C°, 1899; 1 vol. in-8°.

Memorial historico español : coleccion de documentos, opusculos y antigüedades que publica la Real Academia de la Historia. Tome XXXIX. Madrid, de la Viuda é Hijos de M. Tello, 1899; 1 vol. in-8°.

Annals of the New York Academy of Sciences. Vol. XI, part III. New York City, 1898; 1 vol. in-8°.

Anales del Museo nacional de Buenos Aires, par le prof. Dr Carlos Berg. Tome VI (2e série, t. III). Buenos Aires, Juan A. Alsina, 1899.

Bulletin de la Société des Sciences de Bucarest. N° 3. Bucuresci, Institutul de Arte grafice, Carol Göbl, 1899; 1 br. in-8° (Hommage de la Société.)

Proceedings of the Iowa Academy of Sciences for 1898. Vol. VI. Des Moines, Iowa, F. B. Conaway, state printer, 1899; 1 br. in-8°.

Nachrichten von der königl. Gesellschaft des Wissenschaften zu Göttingen. 1899. Heft 1. Göttingen, Lüder Horstmann, 1899; 1 br. in-8°.

Journal of the Academy of natural Sciences of Philadelphia. Vol. XI, part 2. Philadelphia, Academy of natural Sciences, 1899; 1 vol. in-4°.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 7 AOUT 1899.

Congrès horticole de 1899 *: Séance du* 26 *mai.* Paris, siège de la Société, 1899; broch. in-8°.

The resistance of bacteria to cold, by MAZYCK P. RAVENEL, M. D., of Philadelphia. From *The medical News,* 1899; 1 broch. in-8°.

Actas de la Sociedad espanola de Historia natural. Madrid, Don I. Bolivar, Tesorero, 1899; 2 broch. in-8°.

Rad jugoslavenske akademije Zuanosti i Umjetnosti. U. Zagrebu, 1899; 1 broch. in-8°.

Quelques recherches sur les centres d'action de l'atmosphère : II. *La pluie,* par H. HILDEBRAND-HILDEBRANDSSON. Stockholm, P.-A. Norstedt et Söner, 1899; 1 fasc. in-4°.

ERRATA.

(Séance du 3 juillet 1899.)

Note de M. *E.-O. Lovett,* Sur les transformations des droites :

Les expressions pour n et v, qui n'affectent pas les résultats de la Note, ont été écrites en employant accidentellement : *fonctions de deux variables,* au lieu de *fonctions de trois variables.*

(Séance du 24 juillet 1899.)

Note de M. *Armand Gautier,* Présence de l'iode, etc. :

Page 191, ligne 9, *à la suite des mots :* au moins dans celles à chlorophylle, *ajoutez* même dans celles d'eaux douces.

(Séance du 31 juillet 1899.)

Note de M. *E. Vallier,* Sur la loi des pressions dans les bouches à feu :

Page 258, formule (1), *supprimez* ω.
Page 259, formules (4) et (5), *au lieu de* z, *lisez* Z.

Note de M. *A. Recoura,* Sur les états isomériques de l'acétate chromique : acétate anormal violet biacide, acétate anormal vert monoacide :

Page 288, ligne 27, *au lieu de* $Cr(C^2H^3O^2)^2, 5H^2O$, *lisez* $Cr(C^2H^3O^2)^3, 5H^2O$.
Page 289, ligne 40, *au lieu de* $Cr(C^2H^3O^2), \frac{1}{2}H^2O$, *lisez* $Cr(C^2H^3O^2)^3, \frac{1}{2}H^2O$.